

---

---

# **Ionische Flüssigkeiten zur Synthese von Funktions-Nanomaterialien**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

an der Universität Duisburg-Essen

**M. Sc. Julian Dieter Schaumann**

Geboren in Hagen

Essen 2015

---

---



„Wenn sich der Staub erst mal gelegt hat, dann sehen wir auch, was wir gemacht haben.“

*Bennet Erich Schaumann*





Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2012 bis Juli 2014 am Lehrstuhl für  
Anorganische Chemie III, *Materials Engineering*  
*and Characterization*, unter der Anleitung von  
Prof. Dr. Anja-Verena Mudring an der Ruhr-Universität Bochum

und

von August 2014 bis November 2015 im Arbeitskreis unter der Anleitung von  
Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für Anorganische Chemie  
an der Universität Duisburg-Essen.

Referent: Prof. Dr. Stephan Schulz

Korreferent: Prof. Dr. Anja-Verena Mudring

Vorsitz: Prof. Dr. Eckhard Spohr

Disputationstermin: 11.12.2015



Ich danke meiner Doktormutter, Frau Prof. Dr. Anja-Verena Mudring, für die herausfordernde Aufgabenstellung und insbesondere für die wissenschaftliche Freiheit, Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Zusammenarbeit im Rahmen des SMILE-Projektes, für die Übernahme meiner Dissertationsarbeit, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die wissenschaftliche Unterstützung.

Ein weiterer besonderer Dank geht an Frau Dr. Gabi Schierning für die spannende interdisziplinäre Zusammenarbeit im Rahmen des SMILE-Projektes der MERCUR-Förderung (Stiftung Mercator) und des DFG Projektes SPP 1708 „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“ und das Ermöglichen der vielen thermoelektrischen Messungen und deren Auswertungen.

Weiterhin möchte ich Dr. Stefan Heimann danken, für die Synthese der benötigten *Single-Source Precursoren* und für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen im Rahmen des SMILE-Projektes der MERCUR-Förderung (Stiftung Mercator) und des DFG Projektes: SPP 1708 „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“.

Ein weiterer besonderer Dank geht an Julia Stötzel und vor allem an Franziska Maculewicz, für die zahlreichen thermoelektrischen Messungen, die spannende interdisziplinäre Zusammenarbeit und Diskussionen im Rahmen des SMILE-Projektes der MERCUR-Förderung (Stiftung Mercator) und des DFG Projektes: SPP 1708 „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“.

Noch einmal speziell gedankt sei:

Manuel Loor für die Unterstützung im Labor und die alltäglichen Synthesen der Ionischen Flüssigkeiten und anderen Verbindungen.

Dr. Eike Spielberg, Dr. Chantal Lorbeer, Dr. Bert Mallick, Dr. Kathrin Stappert und Dr. Kai Richter für die interessanten und fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und die Unterstützung.

Meinen Praktikanten: Kevin Pappert, Artjom Beresin, Katrin Peckelsen, Ina Strauß, Stefanie Macherski und Derya Ünal.

Dr. Rolf Neuser für REM-Aufnahmen in Bochum. Dr. Christoph Wölper für die Sammlung von Einkristallbeugungsdaten und deren Strukturlösungen. Jürgen Gündel-Graber für die Messungen einiger PXRD. Susann Wegner für die XPS-Messungen im Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für Bioanorganische Chemie und Katalyse an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf.

Besonderen Dank schulde ich selbstverständlich den Lehrstuhl- und Arbeitskreis-Sekretärinnen Rosa Osiadacz in Bochum und Dagmar Götz in Essen.

Aufgrund meines Aufenthaltes in zwei Lehrstühlen bzw. Arbeitskreisen möchte ich mich noch einmal herzlich bei allen für die permanente Hilfsbereitschaft, Zusammenarbeit und das hervorragende Arbeitsklima bedanken, die ich nicht erwähnen konnte.

### Allgemeine Projektförderung dieser Dissertation:

Die in dieser Dissertation präsentierten thermoelektrischen Daten wurden im Rahmen der Kooperationsprojekte SMILE der MERCUR-Förderung (Stiftung Mercator) und des DFG Projektes: SPP 1708 „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“ erhalten. Die Weiterverarbeitung der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver zu Presslingen, deren anschließende Vermessung und die Auswertung der erhaltenen thermoelektrischen Daten wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Frau Dr. *Schierning* für Nanostrukturierte Thermoelektrika an der Universität Duisburg-Essen angestellt und von den beiden Doktorandinnen *Julia Stötzel* und *Franziska Maculewicz* durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden mir zum Zwecke dieser Dissertationsarbeit überlassen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Stand der Forschung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Eigenschaften und Synthese von Nanopartikeln.....	1
1.2	Ionische Flüssigkeiten (ILs).....	6
1.2.1	Eigenschaften und Anwendung von ILs .....	8
1.2.2	Nanopartikel aus ILs .....	10
1.3	Thermoelektrische Materialien (TE).....	12
<b>2</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung.....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>Antimontellurid aus Ionischen Flüssigkeiten.....</b>	<b>19</b>
3.1	Synthese von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ durch Mikrowellenthermolyse metallorganischer Precursoren in unterschiedlichen ILs .....	19
3.1.1	Versuche mit der IL: $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$ .....	20
3.1.2	Versuche mit der IL: $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$ .....	22
3.1.3	Versuche mit der IL: $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ .....	23
3.1.4	Versuche mit der IL: $\text{C}_4\text{mimCl}$ .....	25
3.1.5	Versuche mit der IL: $\text{C}_4\text{mimBr}$ .....	26
3.2	Synthese von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ bei kürzeren Mikrowellen-Reaktionszeiten .....	29
3.2.1	Charakterisierung der Partikel aus $\text{C}_4\text{mimCl}$ .....	31
3.2.2	Charakterisierung der Partikel aus $\text{C}_4\text{mimBr}$ .....	32
3.2.3	Charakterisierung der Partikel aus $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ .....	33
3.2.4	Charakterisierung der Partikel aus $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$ .....	34
3.2.5	Charakterisierung der Partikel aus $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$ .....	35
3.2.6	Erkenntnisse aus der Charakterisierung der Partikel .....	37

3.2.7	Bestimmung und Charakterisierung der thermoelektrischen Kenndaten..	38
3.2.8	Zusammenfassung und Fazit .....	44
3.3	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> aus der Synthese-Mikrowelle und der Thermolyse im Ölbad .....	46
3.3.1	Charakterisierung der Partikel aus der IL; C <sub>4</sub> mimBr.....	46
3.3.2	Bestimmung und Charakterisierung der thermoelektrischen Kenndaten..	49
3.3.3	Vergleich der Pulver aus SSP und kommerziellen Pulver .....	51
3.3.4	Zusammenfassung und Fazit .....	53
3.4	Modifikation der Morphologie durch Variation der Kohlenstoff-kettenlänge von Imidazolium-basierter ILs .....	55
3.4.1	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> aus symmetrischen Imidazolium-basierten ILs .....	59
3.4.2	Erkenntnisse aus der Charakterisierung der Partikel .....	64
3.4.1	Bestimmung und Charakterisierung der thermoelektrischen Kenndaten..	65
3.4.2	Zusammenfassung und Fazit .....	69
4	Bismuttellurid aus Ionischen Flüssigkeiten.....	71
4.1.1	Vorversuche zur Synthese von Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	71
4.1.2	Versuche zur Darstellung von Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	72
5	Zusammenfassung .....	75
6	Experimenteller Teil .....	79
6.1	Analytische Methoden .....	79
6.1.1	PXRD Pulver-Röntgendiffraktometrie <sup>[149]</sup> .....	79
6.1.2	NMR Kernspinresonanzspektroskopie in Lösung .....	80
6.1.3	IR Infrarotspektroskopie (ATR) .....	81
6.1.4	REM Rasterelektronenmikroskop .....	82
6.1.5	EDX Energiedispersive Röntgenanalyse.....	83



6.1.6	XPS Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie <sup>[155]</sup> .....	84
6.2	Analytik.....	85
6.2.1	REM Rasterelektronenmikroskop .....	85
6.2.2	PXRD Pulver-Röntgendiffraktometrie .....	85
6.2.3	XPS Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie.....	86
6.2.4	EA Elementaranalytik .....	86
6.2.5	IR Infrarotspektroskopie (ATR) .....	87
6.2.6	EDX Energiedispersive Röntgenanalyse.....	87
6.2.7	Kompaktierung der Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Pulver .....	87
6.2.8	Thermoelektrische Charakterisierung.....	87
6.2.9	Einkristalldiffraktometrie .....	88
6.3	Allgemeine präparative Arbeitstechniken .....	88
6.3.1	Verwendete Chemikalien .....	89
6.4	Partikelsynthese .....	90
6.4.1	Synthese von Antimontellurid-Partikel .....	90
6.4.1.1	Darstellung der Partikel in der Synthese-Mikrowelle.....	90
6.4.1.2	Konventionelle Thermolysen .....	91
6.4.2	Synthese von Bismutellurid-Partikel .....	91
6.4.2.1	Darstellung in der Synthese-Mikrowelle .....	91
6.4.2.2	Konventionelle Thermolysen .....	91
6.5	Synthese der Edukte .....	92
6.5.1	Tris(dimethylamin)bismutan (Bi(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sup>[158]</sup> .....	92
6.5.2	Bis(triethylsilyl)telluran ((Et <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Te) <sup>[160]</sup> .....	92

6.5.3	Bis(diethylstibanyl)telluran ((Et <sub>2</sub> Sb) <sub>2</sub> Te) <sup>[161]</sup> .....	93
6.5.4	<i>N,N</i> -Butyl-methylpyrrolidiniumchlorid (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrCl).....	94
6.6	Synthese der Ionischen Flüssigkeiten .....	95
6.6.1	<i>N,N</i> -Butyl-methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrNTf <sub>2</sub> ) .....	95
6.6.2	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (P <sub>66614</sub> NTf <sub>2</sub> ).....	95
6.6.3	1-Propyl-3-methylimidazoliumbromid (C <sub>3</sub> mimBr) .....	96
6.6.4	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (C <sub>4</sub> mimCl) .....	96
6.6.5	1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid (C <sub>4</sub> mimBr) .....	96
6.6.6	1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid (C <sub>4</sub> mimI) .....	97
6.6.7	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (C <sub>4</sub> mimNTf <sub>2</sub> ).....	97
6.6.8	1-Butyl-3-methylimidazolium tetraiodobismutat ([C <sub>4</sub> mim] <sub>3</sub> [Bi <sub>3</sub> I <sub>12</sub> ]).....	98
6.6.9	1-Methyl-3-pentylimidazoliumbromid (C <sub>5</sub> mimBr).....	98
6.6.10	1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid (C <sub>6</sub> mimBr).....	98
6.6.11	1-Heptyl-3-methylimidazoliumbromid (C <sub>7</sub> mimBr) .....	99
6.6.12	1-Methyl-3-octylimidazoliumbromid (C <sub>8</sub> mimBr) .....	99
6.6.13	1,3-Dibutyl-1,3-imidazoliumbromid (C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> imBr).....	100
6.6.14	1,3-Dihexyl-1,3-imidazoliumbromid (C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> imBr).....	100
6.6.15	1,3-Dioctyl-1,3-imidazoliumbromid (C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> imBr) .....	101
7	Literaturverzeichnis .....	102
8	Anhang .....	111
8.1	Bilder und Diagramme .....	111
8.1.1	EDX-Spektren der hergestellten Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Pulver.....	112

<b>8.2</b>	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>123</b>
<b>8.3</b>	<b>Konferenz- und Tagungsbeiträge .....</b>	<b>125</b>
<b>8.4</b>	<b>Publikationen.....</b>	<b>125</b>



## Abkürzungen

EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
HDT	Hexadecanthiol
IL	Ionische Flüssigkeit
IR	Infrarotspektroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NP	Nanopartikel
OA	Oleylamin
PDF	Powder Diffraction File
PEG	Polyethylenglycol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
TE	Thermoelektrische Materialien
TEC	thermoelektrische Kühler (Peltier-Kühler)
TEG	Thermogeneratoren
TOP	Trioctylphosphan
TOPO	Triotylphosphinoxid
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie
zT	Figure of merit, dimensionsloser Gütefaktor



# 1 Einleitung und Stand der Forschung

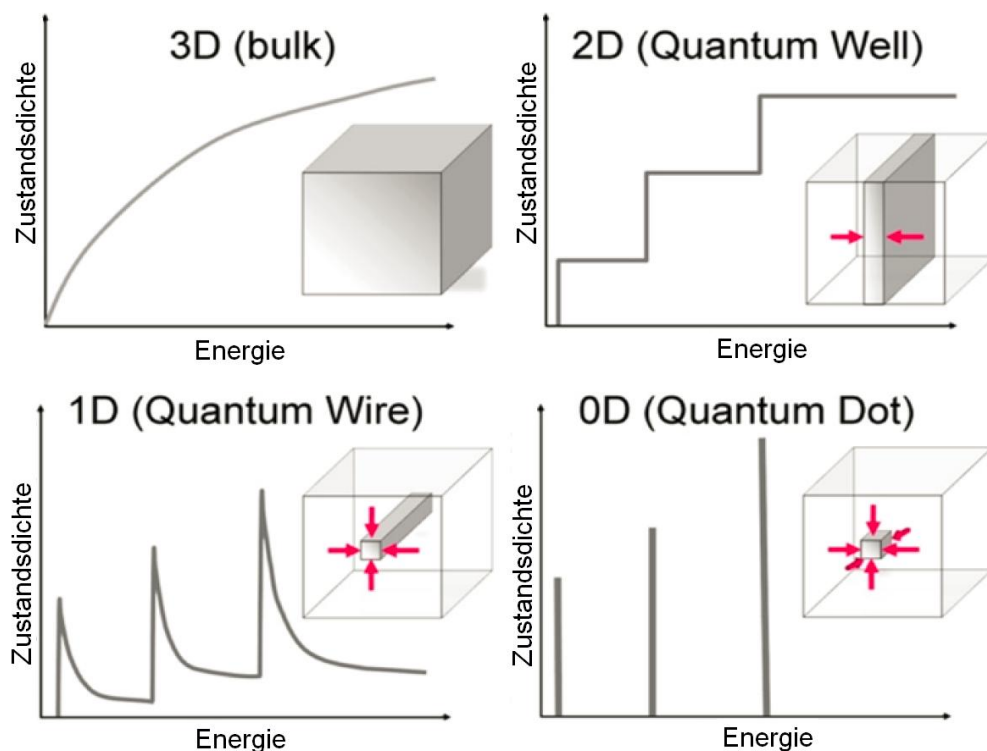
## 1.1 Eigenschaften und Synthese von Nanopartikeln

Nanopartikel sind in der heutigen Zeit nicht mehr aus dem Alltag wegzudenken. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften finden sie sich in Lebensmitteln, Kleidung, Zahnpasta, Farben und vielem mehr wieder. In letzter Zeit wird in den öffentlichen Medien vermehrt auf die potentiellen Gesundheitsrisiken in alltäglichen Gebrauchsmaterialien eingegangen. Eine Aufklärung über ihre Eigenschaften, ihre Vorteile gegenüber üblichen *Bulkmaterialien* und vor allem darüber, was man unter dem Begriff „Nanopartikel“ versteht, findet jedoch kaum in den Mainstream-Medien statt.<sup>[1],[2],[3]</sup>

Der Begriff „nano“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet so viel wie „Zwerg“. Dieser Umstand beeinflusst das Verhalten und die Materialeigenschaften dieser Nanomaterialien.<sup>[4],[5]</sup> Häufig werden Materialien als „nano“ bezeichnet, deren Systeme und/oder Prozesse in einem Größenbereich von bis zu 100 nm angewendet werden. Nanomaterialien sind definitionsgemäß Stoffe, deren Größe in einer oder mehreren Dimensionen bis zu 100 nm erreichen. Diese Definition ist jedoch umstritten. In vielen Regierungsbehörden und Forschungsinstitutionen haben Wissenschaftler ein abweichendes Verständnis davon, bis zu welcher Größendimension Materialien als „nano“ betitelt werden können. Die britische Regierung bezeichnet Stoffe als Nanomaterialien, die „in einer oder zwei Dimensionen bis zu 200 nm“ erreichen. Die US-amerikanische Lebensmittelbehörde (FDA) definiert wiederum Partikel als Nanomaterialien, bei denen mehrere Dimensionen bis zu 1000 nm erreichen dürfen. Diese Partikel müssen zusätzlich einzigartige Eigenschaften aufweisen.<sup>[6],[7]</sup>

Nanopartikuläre Funktionsmaterialien geben vielversprechende Ansätze für die rasch fortschreitende Miniaturisierung technischer Bauteile und sind daher von besonderem Interesse. Zudem ermöglichen Nanomaterialien einen maßgeblichen ressourcenschonenden Einsatz in technischen Anwendungen. Nanomaterialien können im Vergleich zu dem jeweiligen Bulkmaterial differierende magnetische, elektronische, optische, chemische und/oder physikalische Eigenschaften aufweisen. Diese Eigenschaften sind von der Form und der Größe der Partikel abhängig, die gezielt eingestellt werden können, was eine selektive Herstellung erfordert.<sup>[8],[9]</sup>

Entscheidend für die form- und größenabhängigen Eigenschaften der nanopartikulären Funktionsmaterialien ist die Dimension der Partikel. So sind in nanoskaligen Systemen die Elektronen im Gegensatz zum Bulkmaterial räumlich beschränkt. Daher können nanopartikuläre Funktionsmaterialien in Abhängigkeit von ihrer Form nach der jeweiligen Dimension in verschiedene Zustandsdichten klassifiziert werden. Während *Bulkmaterialien* als 3D-Materialien eingeordnet werden, können Nanopartikel in 2D- (Filme/Quantum Well), 1D-(Nanowire/Quantum Wire) und 0D-Materialien (Quantum Dot) unterschieden werden. Die aktuell vorliegenden Zustandsdichten geben dem Material unterschiedliche energetische Bandstrukturen, welche die elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften beeinflussen können.<sup>[10],[11]</sup>



**Abb. 1.1:** Allgemeine graphische Darstellung der elektronischen Zustandsdichten eines 3D-Bulkmaterials, 2D-Films, einem 1D-Nanowire und 0D-Quantum Dot. Die eingezeichneten Pfeile markieren die räumliche Begrenzung der Elektronen.<sup>[11]</sup>

Für den Einsatz solcher nanoskaligen Funktionsmaterialien ist jedoch der Zugang zu hochwertigen Nanopartikeln von großer Bedeutung. Daher spielt die Materialsynthese für deren technische Nutzung eine zentrale Rolle. Während der form- und größenselektiven Synthese der Nanopartikel sind viele Synthese-Parameter von großer Relevanz, welche durch die Synthese-Methode beeinflusst werden können.

Die Synthese von Nanopartikeln lässt sich generell in zwei Methoden unterscheiden. Dies kann zum einen die *Top-Down* Methode sein, wobei es sich um eine physikalische Methode



zur Synthese von Nanopartikeln handelt und zum anderen die *Bottom-Up* Methode, welche ein kolloidchemisches Verfahren in Lösung darstellt.<sup>[4],[12]</sup>

Mithilfe der *Top-Down* Methode ist es möglich, makro- oder mikroskalierte Materialien herzustellen. Um mit der *Top-Down* Methode mikroskalierte Materialien zu erhalten, werden makroskalierte Materialien zerkleinert. Dies geschieht mithilfe eines physikalischen Zerkleinerungsverfahrens wie beispielsweise dem Mahlen, dem Ätzen oder der Lithographie. Diese Methode ermöglicht es, makroskalierte Materialien so zu modifizieren und zu verkleinern, dass die entstehenden Partikel nanotechnische Eigenschaften erlangen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die kontinuierliche Fluoreszenzemission von 0D-Quantum Dot Halbleiternanokristallen. Diese erhalten ihre optischen Eigenschaften aufgrund der monodispersen Größenverteilung der Nanopartikel und können so über das gesamte sichtbare Spektrum angewendet werden.<sup>[13],[14],[15],[16]</sup>

Im Gegensatz zur *Top-Down* Methode lassen sich mithilfe der *Bottom-Up* Methode Nanopartikel mit wohldefinierten Größen darstellen und bei Veränderung der Reaktionsbedingungen, wie z.B. dem Einsatz von Tensidgemischen, sogar unterschiedliche Morphologie wie Nanostäbe und Nanodrähte erhalten. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch die geringere Ausbeute als bei der *Top-Down* Methode.<sup>[15],[17],[18]</sup> Bei der *Bottom-Up* Methode wird in Lösung gearbeitet, wobei die Grundbausteine des Nanomaterials molekulare Precursoren sind, welche in den Flüssigkeiten oder in der Gasphase möglichst kontrolliert in ihre geplanten Fragmente zerfallen und zu Nanopartikeln heranwachsen. So ist es möglich eine gezielte Anordnung einzelner Moleküle und Atome zu Partikeln mit spezifischen Eigenschaften zu erhalten. Während dieser Methode werden Nanopartikel entweder durch die Reduktion von Metallsalzen oder durch elektrochemische Reaktionen oder durch die kontrollierte Zersetzung von maßgeschneiderten metallorganischen Precursoren gewonnen.<sup>[19]</sup> Bekannte Syntheserouten zur Gewinnung von Nanopartikeln über die *Bottom-Up* Methode sind das Hydrothermalverfahren, das Sol-Gel-Verfahren und die Thermolyse. Während des Solvothermalverfahrens werden die jeweiligen Reaktionspartner kolloidal im flüssigen Medium (Wasser, Methanol, Kohlenstoffdioxid oder Ammoniak) gelöst und oberhalb der Siedetemperatur des Mediums und eines Drucks von 1 bar zur Reaktion gebracht. Eine weitere Methode zur Synthese von Nanopartikeln ist der Sol-Gel-Prozess. Dieser kann vereinfacht in zwei Teilprozesse beschrieben werden der Hydrolyse und der Kondensation. Diese können häufig simultan ablaufen. Während der Hydrolyse wird ein Sol erzeugt, das aus einer Suspension von Molekülen, Clustern oder kolloidal gelösten Teilchen besteht. Der

Suspension wird in einem Kondensationsprozess das Lösemittel entzogen, wodurch ein vernetztes Gel entsteht, welches die gelösten Teilchen beinhaltet. Dieses Gel wird anschließend zur Zersetzung (z.B. thermisch) gebracht, wodurch die Nanopartikel erhalten werden können.<sup>[20]</sup>

Bei der Synthese der Nanopartikel über die Thermolyse werden häufig maßgeschneiderte metallorganische Precursoren verwendet. Diese werden in der Regel in einem dafür geeigneten hochsiedenden Lösemittel gelöst und durch thermische Energie zur Zersetzung gebracht. Dies führt jedoch zu einem unkontrollierten Wachstum der Partikel. Dieses unkontrollierte Wachstum der Partikel versuchte *Victor Kuhn LaMer*<sup>[21]</sup> im Jahre 1950 anhand eines Mechanismus zu erklären: Unabhängig von der Synthesemethode werden zu Beginn des Partikelwachstums einzelne Atome freigesetzt. Hierbei nimmt die Atomkonzentration bis zu einer Konzentration von  $c_{min}^{nu}$  zu. Bei dieser Konzentration  $c_{min}^{nu}$  startet eine Selbstnukleation der Atome, infolge dieser sich Kristallkeime ausbilden und die freie Atomkonzentration abnimmt. Die Atomkonzentration stellt sich zwischen  $c_{min}^{nu}$  und  $c_{max}^{nu}$  ein. Wird eine Atomkonzentration von  $c_{min}^{nu}$  unterschritten, werden keine neuen Kristallkeime mehr gebildet und es findet hauptsächlich ein Partikelwachstum statt.<sup>[22],[21]</sup>

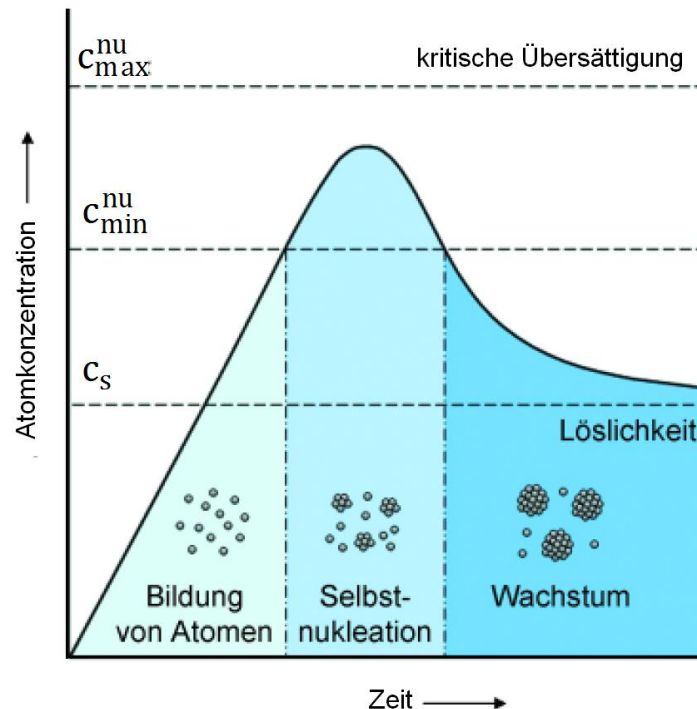
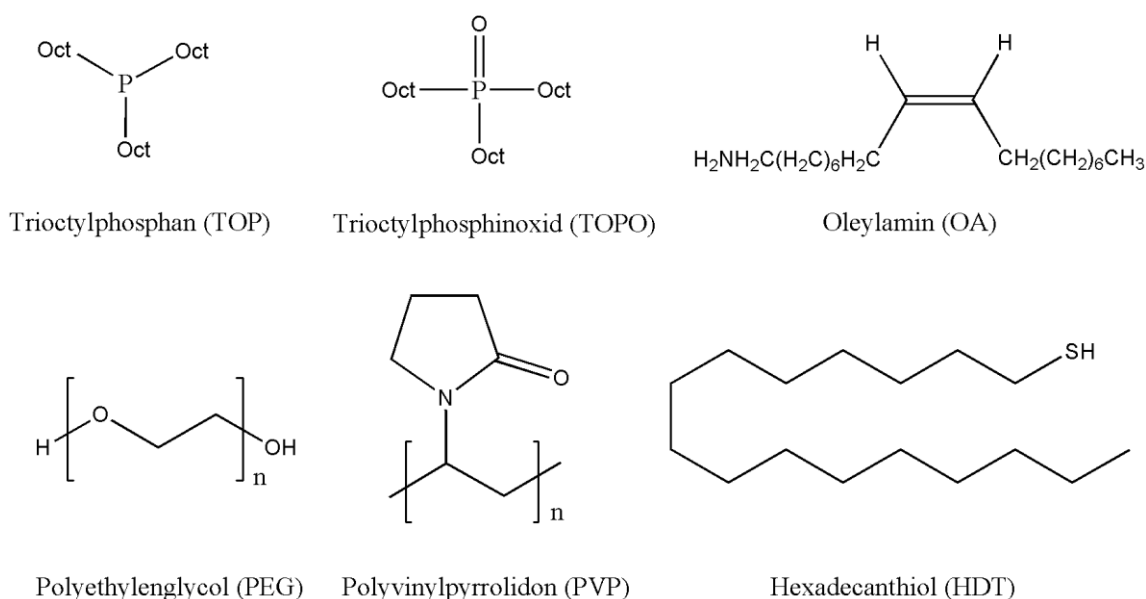


Abb. 1.2: Formulierter Mechanismus des Kristallwachstums nach *Victor Kuhn LaMer*.<sup>[22]</sup>

Während dieser Phase wachsen die Kristallkeime zu größeren Kristalliten heran. Erreichen diese Kristallite eine Größe, in der sie nicht mehr kolloidal gelöst sein können, fallen sie als Niederschlag aus.<sup>[23],[24]</sup>

Lösen sich hingegen die kleineren Partikel in der kolloidalen Dispersion auf, können die größeren Partikel mit dem frei werdenden Material weiter heranwachsen und fallen ebenfalls als Niederschlag beim Überschreiten ihrer Löslichkeit im jeweiligen Medium aus. Dieser Vorgang wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. Während der Ostwald-Reifung besteht zudem die Möglichkeit, dass die Kristallkeime untereinander agglomerieren, somit ihre Löslichkeit verlieren und als Niederschlag ausfallen. Um diesen Vorgang zu vermeiden, werden in der Regel häufig form- und größenselektive Stabilisatoren (*capping agents*) in den Nanopartikelsynthesen hinzugeben. Diese „*capping agents*“ koordinieren an der Oberfläche der Nanopartikel, um diese so vor anderen Partikeln vor der Agglomeration untereinander durch Absättigung der Oberfläche zu schützen.<sup>[25],[26],[27]</sup>



**Abb. 1.3:** Etablierte *capping agents* zur Synthese von Nanopartikeln: Trioctylphosphan (TOP), Triotylphosphinoxid (TOPO) Oleylamin (OA), Polyethylenglycol (PEG), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Hexadecanthiol (HDT).

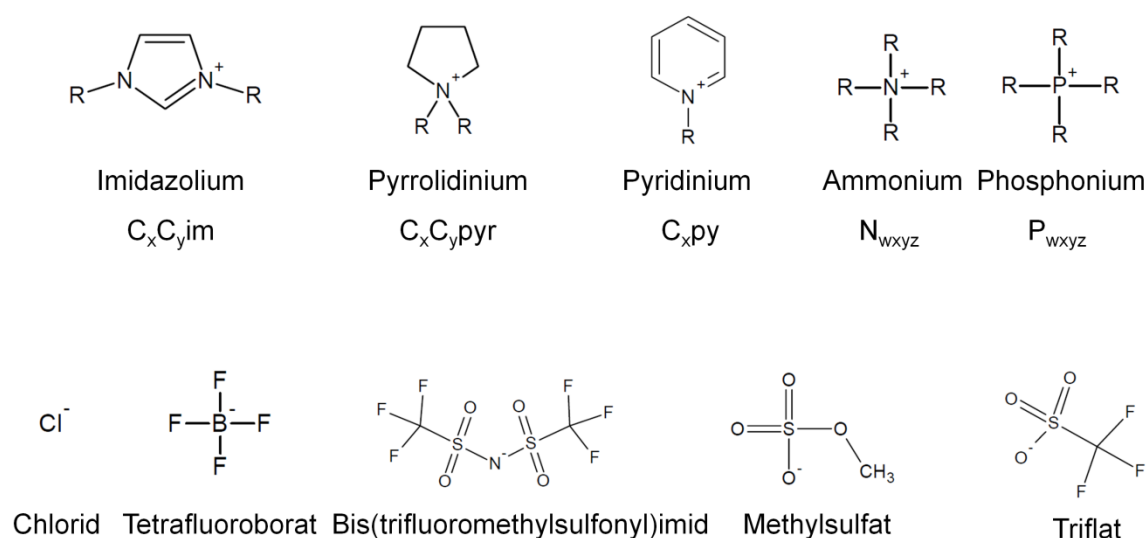
Etablierte *capping agents* für die Nanopartikelsynthesen sind Polymere, Phosphane oder langkettige Amine. Diese *capping agents* sind jedoch schwer wieder von der Partikeloberfläche zu entfernen. Die Entfernung der Stabilisatoren von der Oberfläche durch ein thermisches Ausbrennen ist zwar theoretisch möglich, erfordert jedoch sehr hohe Temperaturen von über 500 °C. Bei diesen Temperaturen kann nicht gewährleistet werden, dass keine Schädigung oder Modifikation der Nanomaterialien stattfindet. Daher werden immer häufiger unkonventionelle Lösemittel für die Partikelsynthese verwendet, die einfach von der Oberfläche zu entfernen sind und somit diesen Nachteil nicht aufweisen.<sup>[28],[29],[30],[31]</sup>

### 1.2 Ionische Flüssigkeiten (ILs)

Definitionsgemäß sind Ionische Flüssigkeiten (ILs) Salze mit einem Schmelzpunkt von bis zu 100 °C. ILs, die bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand aufweisen, werden als *room temperature ionic liquids* (RTIL) bezeichnet.<sup>[32]</sup> Mit ihren Eigenschaften zählen ILs inzwischen zu einer anerkannten neuartigen Klasse von Lösemitteln und weisen, im Vergleich zu den herkömmlichen, klassischen Salzschnmelzen, eine relativ geringere Viskosität und Polarität auf.<sup>[12a],[33],[34]</sup> In der Regel setzen sich ILs aus großen, sterisch anspruchsvollen organischen Kationen und schwach koordinierenden Anionen zusammen. Als organische Kationen werden zum Beispiel substituierte Pyrrolidinium-, Pyridinium-, Imidazolium-, Phosphonium- oder auch Ammoniumionen verwendet. Diese können mit einer Vielzahl von Anionen kombiniert werden und dadurch Salze, die der Definition einer IL genügen, erhalten werden. Häufig finden Halogenide (Chlorid, Bromid, Iodid), Tetrafluoroborate, Triflate, Methylsulfate und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide als Anionen für ILs Anwendung. Aufgrund der großen Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten von substituierten Kationen und Anionen gibt es ein breites Spektrum an ILs, welches es ermöglicht, die Eigenschaft einer IL dem jeweiligen Anwendungsfeld anzupassen.<sup>[35],[36],[37]</sup>

Die Delokalisation der positiven Ladung am organischen Kation in der Kombination mit dem schwach koordinierenden Anion sorgt für eine schwache attraktive Wechselwirkung innerhalb der IL. Dadurch ist eine Kristallisation des Kations mit dem Anion in der IL gehemmt und lässt diese über weite Temperaturbereiche einen flüssigen Aggregatzustand annehmen. Neben der Ladungsdelokalisation können in der IL zudem sterische Effekte eine Rolle spielen, die zu einer Hemmung der Kristallisation führen. Dies kann erreicht werden, indem die Symmetrie der Ionen, beispielsweise durch asymmetrische Seitenketten am Kation, erhöht wird. Dies führt zu einer Störung der Symmetrie und verhindert die Bildung einer Kristallpackung.<sup>[38],[39]</sup>

In Abb. 1.4 sind Beispiele für häufig in ILs verwendete Kationen und Anionen abgebildet und deren verwendeten Abkürzungen in dieser Dissertation. Die alkylierten Imidazolium-Kationen werden im weiteren Verlauf mit  $C_xC_y\text{im}$  oder  $C_x\text{mim}$  abgekürzt. Hierbei geben die Indizes  $x$  und  $y$  die Anzahl der Kohlenstoffatome in den beiden Alkylketten an, welche an die beiden Stickstoffatome in den Positionen 1 und 3 des Imidazolium-Kations gebunden sind. Eine Methylgruppe wird mit  $m$  als Alkylrest abgekürzt. So steht beispielsweise die Abkürzung  $C_4C_1\text{im}$  (=  $C_4\text{mim}$ ) für das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation. Die vierfach-substituierten Phosphonium-Kationen werden mit  $P_{wxyz}$  abgekürzt, wobei die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  die Anzahl der jeweiligen Kohlenstoffatome der Alkylkettenlänge angeben. Mit der Abkürzung  $C_xC_y\text{pyr}$  werden in dieser Dissertation die Kationen der Pyrrolidinium-Salze bezeichnet.



**Abb. 1.4:** Beispiele der häufig verwendeten Kationen (oben) und Anionen (unten). R = Alkyl,  $C_{x,y}$  = Alkylkettenlänge.

*Paul Walden* beschrieb 1914 das flüssige Salz Ethylammoniumnitrat, welches durch die Neutralisation von Ethylamin mit Salpetersäure erhalten wurde. Diese Verbindung weist einen Schmelzpunkt von 12 °C auf. Jedoch ist diese Verbindung aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit nur unter Schutzgas zu handhaben und weist einen Wasseranteil von 180 – 600 ppm auf, wodurch der flüssige Aggregatzustand verursacht wird.<sup>[40],[41]</sup> Die erste IL, basierend auf einer Mischung von Ethylpyridinium-Halogeniden mit Aluminiumchlorid, wurde 1948 erstmalig von *Hurley* und *Wier* am Rice Institut in Texas beschrieben und wurde als Lösemittel zum Elektroplatinieren von Aluminium verwendet. Diese Verbindungsklasse fand allerdings bis zum Jahre 1970 nur wenig Interesse und wurde bis dahin nicht weiter verfolgt.<sup>[42]</sup> Erst Ende 1970 leisteten *Osteryoung* und *Wilkes* Pionierarbeit in der Weiterentwicklung von RTILs. Beide stellten eingehende

Untersuchungen zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften der ILs an.<sup>[43],[44],[45]</sup> Im Jahre 1992 gelang die Synthese der noch heute gängigen ILs, indem sie mit fluorierten schwach koordinierenden Anionen hergestellt wurden, wodurch sie stabil gegen Wasser und Luft waren. Durch diesen synthetischen Erfolg, die ILs an der Luftatmosphäre zu stabilisieren, sind theoretisch  $10^{18}$  Kombinationen von Kationen und Anionen möglich.<sup>[46]</sup> Jede dieser Kation-Anion-Kombination zeichnet sich durch einen definierten Satz an chemischen und physikalischen Eigenschaften aus.<sup>[47]</sup>

### 1.2.1 Eigenschaften und Anwendung von ILs

Ionische Flüssigkeiten weisen eine Vielzahl an bemerkenswerten Eigenschaften auf, wodurch ihnen ein breites Anwendungsspektrum offen steht. Durch die gezielte Kombination der Anionen und Kationen lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der IL beliebig einstellen. Aus diesem Grund werden ILs auch als *Designer Solvents* bezeichnet.<sup>[26],[48]</sup>

ILs besitzen viele Eigenschaften, die sie als Lösemittel in verschiedenen technischen Anwendungen interessant machen. Eine der bedeutendsten Eigenschaften von ILs ist ihr kaum signifikanter Dampfdruck aufgrund ihrer ionischen Struktur. Dies macht sie besonders interessant als Ersatz für herkömmliche Lösemittel während Anwendungen bei hohen Temperaturen. Aufgrund des höheren Dampfdrucks bei herkömmlichen organischen Lösemitteln, setzen diese häufig umweltgefährdende und gesundheitsgefährdende Dämpfe frei. Dies ist bei ILs nicht der Fall und lässt sie beispielsweise Anwendung finden bei der Destillation von Reaktionsprodukten. Ein weiterer Vorteil des fehlenden Dampfdrucks der ILs kann bei Destillationen von azeotropen Produkt-Lösemittel-Gemischen ausgenutzt werden, da diese kein azeotropes Produkt bilden.<sup>[34],[37]</sup>

Eine weitere physikalische Eigenschaft, die durch die Struktur der IL beeinflusst werden kann, ist die Dichte. Sie kann durch die Auswahl von sterisch anspruchsvollen, asymmetrischen Kationen mit langen Alkylketten stärker erniedrigt werden, als bei symmetrischen Kationen mit kurzen Alkylketten.

Durch die jeweilige Wahl der Kationen und Anionen ist es zudem möglich, den Schmelzpunkt der IL dem entsprechenden Anwendungsfeld anzupassen. Die thermische

Stabilität der IL ist mitunter von der Stärke der heterocyclischen Bindungen im Kation abhängig. Dies ist zum Beispiel anhand der C-N-Bindung im Imidazolium-Kation zu beobachten, welche sich bei hohen Temperaturen zersetzt und eine Retro-Quaternisierung der IL in ihre Edukte zur Folge hat.<sup>[49],[50],[51],[52]</sup> Eine hohe thermische Stabilität zeigt die IL C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub> mit 450 °C.<sup>[53],[54]</sup>

Auch können ILs herausragende elektrochemische Eigenschaften aufweisen, wodurch sie immer öfter in elektrochemischen Anwendungen verwendet werden. Sie weisen ein elektrochemisches Fenster von bis zu 6,0 V auf, woraus ein Schutz der ILs gegen Oxidation und Reduktionen resultiert.<sup>[33]</sup>

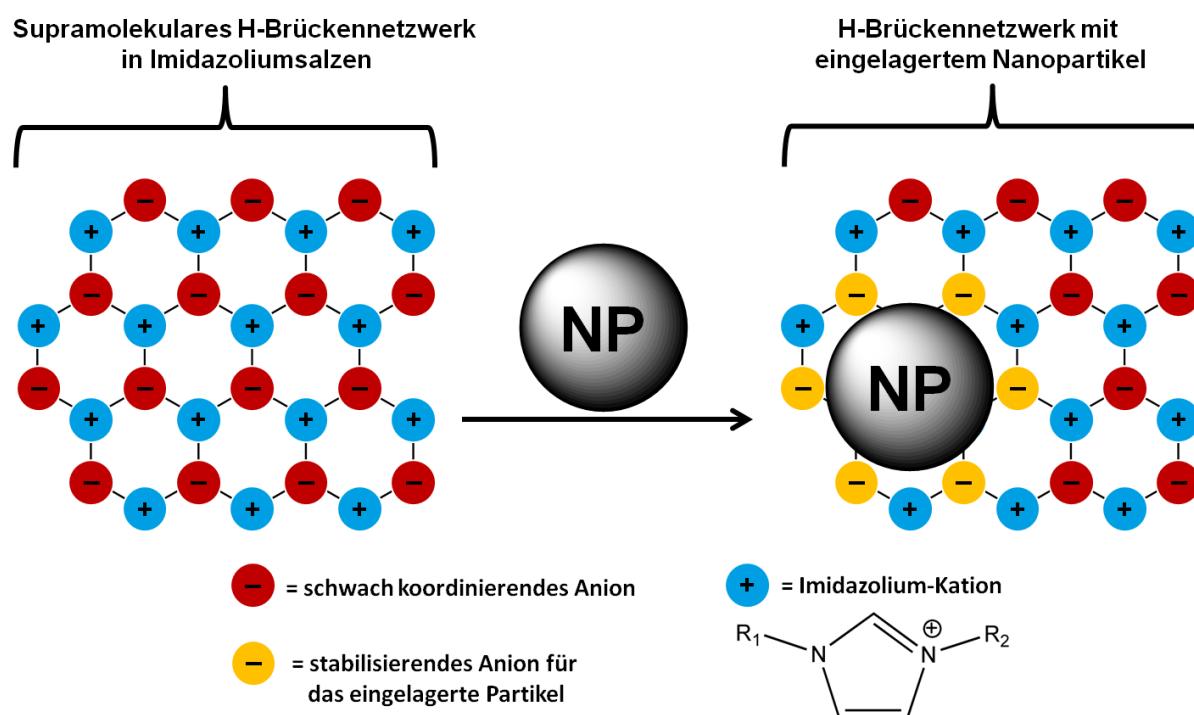
Eine weitere Anwendung liegt in der elektrochemischen Abscheidung von Aluminium aus ILs. Die Abscheidungen ist aus wässrigen Lösungen problematisch, da bei der benötigten angelegten Spannung eine Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden würde.<sup>[55],[56]</sup> Weitere Anwendungen finden ILs bei der Herstellung von Batterien mit einer hohen Speicherkapazität und der Entwicklung photochemischer Solarzellen, den sogenannten Grätzel-Zellen. Als Prozessflüssigkeiten werden sie aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität als Wärmeträger verwendet und können so als Hilfsmittel zur Stofftrennung eingesetzt werden. Hierbei können durch die Zugabe von ILs Azeotrope getrennt werden, da sie sich nur in einer Komponente des Gemisches lösen, während sie mit der anderen Phase nicht mischbar sind. Das Gemisch trennt sich in zwei Phasen auf, wobei eine der Phasen eine der reinen Komponenten ist. Daraus resultiert eine einfachere destillative Abtrennung der Komponenten.<sup>[57],[58],[59],[48]</sup>

Im Bereich der analytischen Chemie werden ILs beispielsweise in der Chromatographie und in Ionenaustauschprozessen angewendet, da einige ILs aufgrund ihrer salzartigen Struktur weder in Wasser noch in organischen Lösemitteln löslich sind. Wird das organische Lösemittel so gewählt, dass es sich nicht mit Wasser mischen lässt, sind flüssige Dreiphasensysteme möglich, die eine neuartige Stofftrennung ermöglichen.<sup>[60],[61],[62]</sup> Auch in der Synthesechemie findet sich ein weites Anwendungsspektrum für ILs. Spezielle ILs lösen metallorganische Verbindungen und sind daher für homogen katalysierte Reaktionen geeignet. Hierbei können ILs mit Anionen wie Tetrafluoroborat als inerte Lösemittel fungieren, während ILs, die beispielsweise Chloroaluminat-Ionen enthalten, als Co-Katalysatoren eingesetzt werden. Außerdem ist die Rückgewinnung von Edelmetallen oder die direkte Wiederverwendung von Katalysatoren mittels ILs sehr effektiv.<sup>[63],[64],[57]</sup>

## 1.2.2 Nanopartikel aus ILs

Die extrem große Kombinationsmöglichkeit von geschätzt  $10^{18}$  Variationen der Kationen und Anionen von ILs eröffnet ihnen viele Anwendungsgebiete. Je nach Anwendungsgebiet können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der IL speziell auf die Reaktionsanforderungen der jeweiligen Synthesemethode angepasst werden. So weisen zum Beispiel 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen eine hohe Selbstorganisation auf und zeigen auf molekularer Ebene ein stark strukturiertes System (Mesophasen).<sup>[65]</sup>

Diese Mesophasen werden durch intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Alkylketten der Imidazolium Kationen untereinander ausgelöst. Die Mesophasen weisen eine intrinsische „Nanostruktur“ auf, welche durch die Richtungsabhängigkeit der elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen verursacht wird. Die Mesophasen können ebenso als ein polymeres supramolekulares 3D-Netzwerk von Wasserstoff-Brückenbindungen verstanden werden.<sup>[12a],[29],[66],[67]</sup>



**Abb. 1.5:** Allgemeine schematische Darstellung des 3D-Netzwerkes von Imidazoliumsalzen mit eingelagerten Nanopartikeln, sowie deren Stabilisierung im supramolekularen H-Brücken Netzwerk.<sup>[68]</sup>

Dieser Effekt der Selbstorganisation in der IL kann in der Nanopartikel-Synthese ausgenutzt werden. Wird die IL als Reaktionsmedium für die Synthese verwendet, kann sie als „*size- and shape-control agent*“ fungieren. Das führt dazu, dass die IL als Schablone für die Partikelkeime dient und diese in eine gewünschte Morphologie drängt. Der Einsatz von ILs



als Reaktionsmedium und „*capping agent*“ bringt zudem den Vorteil, dass diese leichter von der Partikeloberfläche zu entfernen sind als herkömmliche „*capping agents*“. [69]

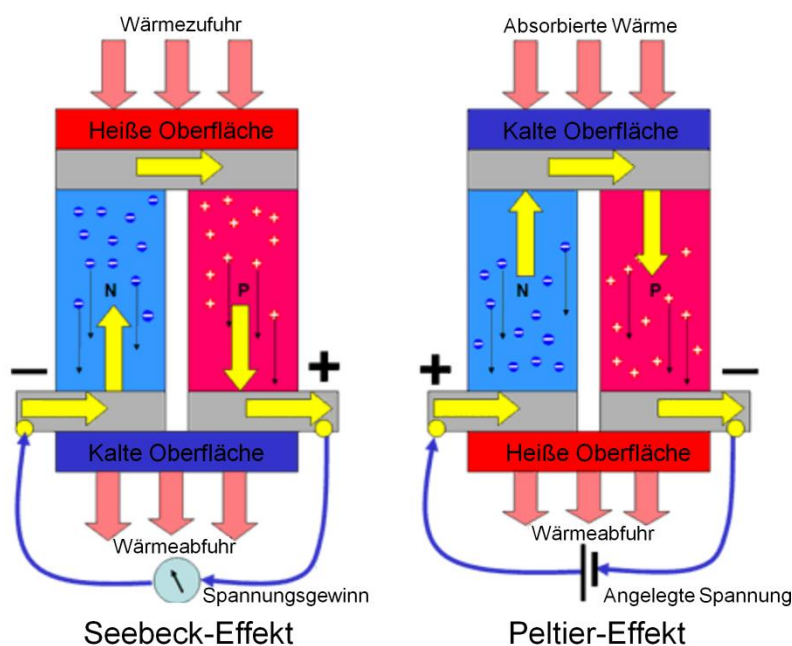
Ein weiterer positiver Effekt von ILs für die Partikelsynthese, ist der Aufbau einer 3D-Hülle (3D-Netzwerk) von Kationen oder Anionen an der Partikeloberfläche. Kationen lagern sich vermehrt um Partikeln mit negativer Partialladung an und Anionen befinden um Partikeln mit positiver Partialladung. [70],[71]

Anhand von Kleinwinkel-Röntgenbeugungs-Untersuchungen an dispergierten Ir- und Pt-Nanopartikeln konnte gezeigt werden, wie Anionen und Kationen sich in Gegenwart von positiv polarisierten Partikeln anordnen. An einer positiv polarisierten Partikeloberfläche sind mehr Anionen als Kationen der IL zu beobachten. Dieses Verhalten kann anhand eines „Zwei-Phasen-Modells“ beschrieben werden. In diesem „Zwei-Phasen-Modell“ ist zu erkennen, dass sich in der ersten Phase um das Partikel ein 3D-Netzwerk der IL mit einem höheren Anion-Anteil aufbaut. In der zweiten Phase befinden sich nun vermehrt Kationen, um eine Ladungskompensation zu organisieren. Dieses 3D-Netzwerk kann formal wie folgt beschrieben werden:  $\{[(\text{Kat})_{x-n}(\text{An})_x]^{n-}[(\text{Kat})_x(\text{An})_{x-n}]^{n+}\}_m$ . [72],[73],[74]

Diese speziellen Eigenschaften der ILs in Verbindung mit dem verschwindend geringen Dampfdruck, einer hohen Polarisierbarkeit sowie einer einstellbaren Viskosität und Oberflächenspannung eröffnen ihnen viele Einsatzmöglichkeiten. So können ILs aufgrund ihrer hohen Polarisierbarkeit auch als Reaktionsmedium in einer Synthese-Mikrowelle eingesetzt werden. Der ionische Aufbau der IL gewährleistet eine überdurchschnittlich gute Absorption der Mikrowellenstrahlung, wodurch ein effizienter und schneller Wärmeeintrag in das Reaktionsmedium ermöglicht wird. Die daraus resultierenden höheren Heizraten führen somit zu einer schnelleren Reaktion. Dies sollte zu einer Bildung von Partikeln mit geringer Größe im Kolloid führen. [31],[75]

### 1.3 Thermoelektrische Materialien (TE)

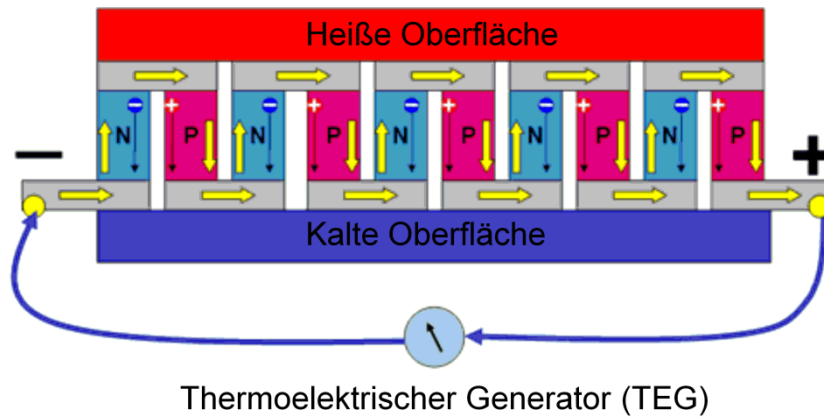
Thermoelektrika können Energie von minderer Qualität, wie z.B. Abwärme (thermische Energie), in hochwertigere Qualität (elektrische Energie) umwandeln. Dies ermöglicht es, mit thermoelektrischen Materialien in Zeiten des nachhaltigen Energiemanagements einen ökonomischen und ökologischen Beitrag zur effizienteren Energienutzung beizusteuern. So werden thermoelektrische Materialien als thermoelektrische Generatoren (Thermogeneratoren, TEG) oder auch als thermoelektrische Kühler (Peltier-Kühler, TEC) eingesetzt. Thermogeneratoren nutzen den Seebeck-Effekt, um thermische Energie in elektrische Energie umzuwandeln. Eine angestrebte Anwendung soll der Einsatz von TEG in Müllverbrennungsanlagen, Blockheizkraftwerken oder Automotoren sein, in denen die TEG die Abwärme als elektrische Energie zurück in das System führen können. Im Gegensatz dazu nutzt ein Peltier-Kühler elektrische Energie, um diese in thermische Energie umzuwandeln. TEC werden beispielsweise in Campingkühlschänken als klassische Wärmepumpe angewendet, die mit einer vom Stromnetz externen Energiequelle (Akku oder Batterie) den Kühlschrank kalt halten kann.<sup>[76],[77]</sup>



**Abb. 1.6:** Schematische Darstellung zweier Halbleiter-Thermoelemente: links; thermoelektrischer Generator (TEG, Seebeck-Effekt), rechts; thermoelektrischer Kühler (TEC, Peltier-Element).<sup>[68]</sup>

TEG und TEC bestehen sowohl aus p-Halbleiter-Materialien als auch aus n-Halbleiter-Materialien. Hierbei weist der p-Halbleiter viele positive Ladungsträger (Löcher) und der n-Halbleiter viele negative Ladungsträger (Elektronen) auf. In Kombination werden TEG und TEC als Thermopaar bezeichnet und in Reihe geschaltet. Mehrere TEG in Reihe geschaltet

werden als Thermosäule bezeichnet. Thermosäulen bieten die Möglichkeit, eine höhere elektrische Ausbeute zu erhalten als bei den einzelnen Bauteilelementen.



**Abb. 1.7:** Schematische Darstellung einer Thermosäule, die aus in Reihe geschalteten thermoelektrischen Generatoren besteht.<sup>[68]</sup>

Die Effektivität solcher TEG wird mithilfe einer dimensionslosen Zahl, dem „figure of merit“ ( $zT$ ), beschrieben. Der  $zT$ -Wert (Gl. 1.1) setzt sich aus dem Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  und der eingespeisten Temperatur  $T$  zusammen.

$$zT = \left( \frac{\alpha^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa} \right) \quad \text{Gl. 1.1}$$

Der Seebeck-Effekt beschreibt das Erzeugen einer elektrischen Spannung, wenn zwischen zwei Punkten auf einem elektrischen Leiter ein Temperaturgradient vorliegt. Der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  ist eine materialspezifische Konstante und wird von der Reinheit des Materials beeinflusst. Ebenso bestimmt die Reinheit des Leiters die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ . Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  beschreibt die Zahl und Beweglichkeit der freien Ladungsträger im Material. Die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  (Gl. 1.2) setzt sich aus der Summe des elektronischen Beitrags  $\kappa_{el}$  und des phononischen Beitrags  $\kappa_{ph}$  zusammen. Der Phononentransport (Gitterschwingungen) wird als thermische Wärme wahrgenommen.

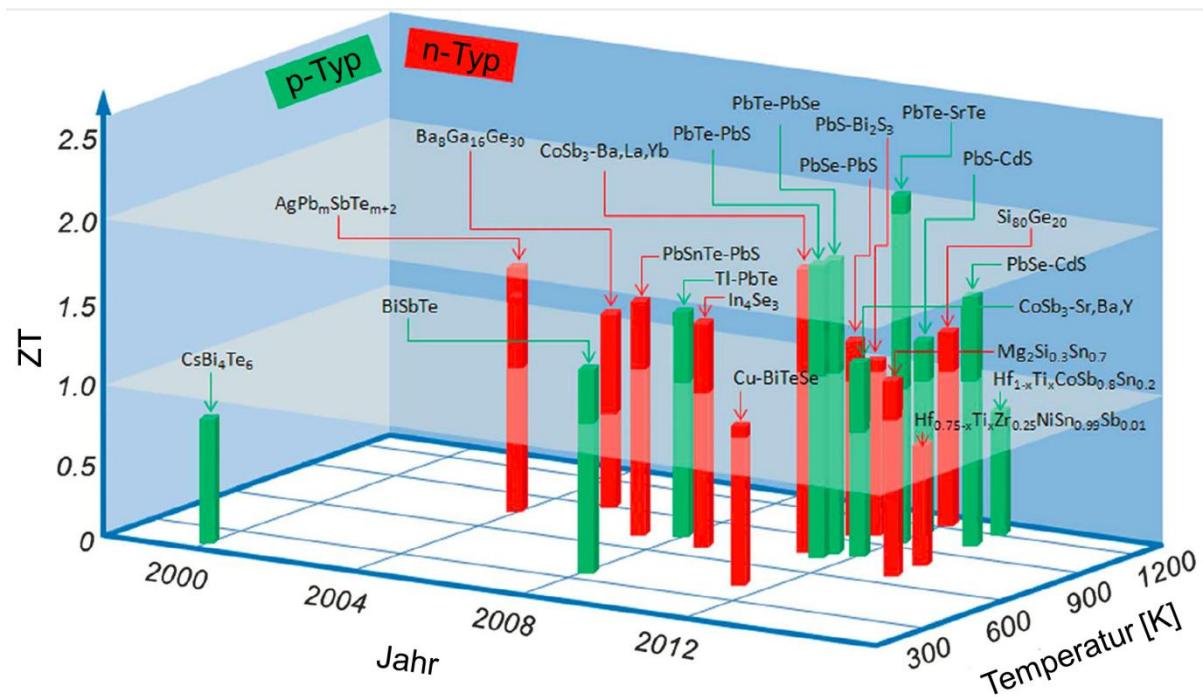
$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad \text{Gl. 1.2}$$

Zur Steigerung des  $zT$ -Wertes ist es von Vorteil, wenn der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  möglichst groß sind und die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  möglichst klein ist.<sup>[78]</sup>

Um dies zu gewährleisten, muss die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  entkoppelt werden. Elektronen sind, während sie durch das Material fließen, sowohl an der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  als auch an der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  beteiligt und beeinflussen somit simultan beide thermoelektrischen Kenngrößen. Die Entkopplung der beiden thermoelektrischen Kenngrößen kann mithilfe von „Nanostrukturierung“ realisiert werden und kann so den Wirkungsgrad der Stromerzeugung erhöhen. *Venkatasubramanian et al.* zeigten 2001 anhand von Berechnungen, dass es an nanoskaligen Grenzflächen vermehrt zu einer Streuung von Phononen kommt. Diese Streuung verringert signifikant die Wärmeleitfähigkeit, wohingegen Elektronen aufgrund ihrer kleineren freien Weglänge unbeeinflusst die Grenzflächen passieren können und die elektrische Leitfähigkeit nicht negativ beeinflusst wird.<sup>[79],[80]</sup>

Der Wirkungsgrad der Stromerzeugung von TEG ist erheblich niedriger als bei herkömmlichen Stromerzeugungsgeneratoren, wie z.B. Verbrennungsmotoren oder elektrischen Generatoren. Jedoch weist das Prinzip der TEG einige Vorteile auf, die es aus ökonomischer und ökologischer Sicht lohnt zu verfolgen und zu optimieren. TEG können weitestgehend vibrationslos und geräuschlos arbeiten. Zudem ist ein Verschleiß der TEG kaum vorhanden und somit ist eine Wartung nur selten notwendig. Damit besitzen solche Bauteile eine hohe Zuverlässigkeit in ihren Anwendungsbereich. Der Prozess des Energiegewinns in TEG erfolgt im Vergleich zu herkömmlichen Verbrennungsmotoren emissionslos. Wird nur eine geringe elektrische Leistung benötigt, bieten TEG einen großen Vorteil gegenüber Verbrennungsmotoren oder elektrischen Generatoren, da TEG aufgrund ihrer Größe effizienter und ökonomischer sind.

Es wird angenommen, dass TEG für großtechnische Anwendungen von ökonomischer Relevanz sind, wenn ein thermoelektrisch aktives Material einen  $zT \geq 1,5$  aufweist.<sup>[81]</sup> Die thermoelektrischen Materialien werden zurzeit in drei Kategorien eingeteilt. Thermoelektrika die  $zT$ -Werte bis zu  $zT = 1$  erreichen, werden als Thermoelektrika der ersten Generation klassifiziert. Erreicht ein thermoelektrisches Material einen  $zT$ -Wert = 1,0 – 1,7, zählt dieses zu den Thermoelektrika der zweiten Generation. Zu den Thermoelektrika der dritten Generation gehören thermoelektrische Materialien mit einem  $zT$ -Wert = 1,8 – 2,2.



**Abb. 1.8:** Übersichtsgrafik aus dem Jahr 2014 mit ausgesuchten thermoelektrischen p- und n-Halbleitermaterialien und den zugehörigen ZT-Werten.<sup>[82]</sup>

Aus Abb. 1.8 ist zu erkennen, dass große Teile der thermoelektrischen Materialien mit einem  $zT$ -Wert  $\geq 1,0$  aus ternären oder quaternären Chalkogenid-Verbindungen bestehen.<sup>[82]</sup> Die Chalkogenide sind die Elemente der Hauptgruppe VI, welche als formales Anion in thermoelektrisch aktiven Verbindungen dienen. Als formales Kation finden stärker elektropositive Elemente (z.B. Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Silicium, Germanium, Gallium, Indium, Magnesium, Natrium) Anwendung. *Biswas et al.* berichten 2012 von dem p-Halbleitermaterial PbTe-SrTe, das einen  $zT$ -Wert = 2,2 bei einer Temperatur von 915 K aufweist.<sup>[83]</sup>

Thermoelektrische Materialien können in drei Kategorien eingeteilt werden, die bei der jeweiligen Temperatur ihren maximalen  $zT$ -Wert erreichen. Hierzu gehören die Niedertemperaturthermoelektrika ( $\text{FeSb}_2$ <sup>[84]</sup>), die Raumtemperaturthermoelektrika ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ <sup>[85]</sup>,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[79]</sup>) und die Hochtemperaturthermoelektrika ( $\text{SiGe}$ <sup>[68]</sup>). Das thermoelektrische Material SiGe findet in der Raum- und Luftfahrt als TEC und TEG Anwendung.<sup>[68],[81]</sup> Die „National Aeronautics and Space“ (NASA) rüstet bereits seit 1976 Raumsonden mit einem so genannten „General Purpose Heat Source - Radioisotope Thermoelectric Generator“ (GPHS-RTG) aus.

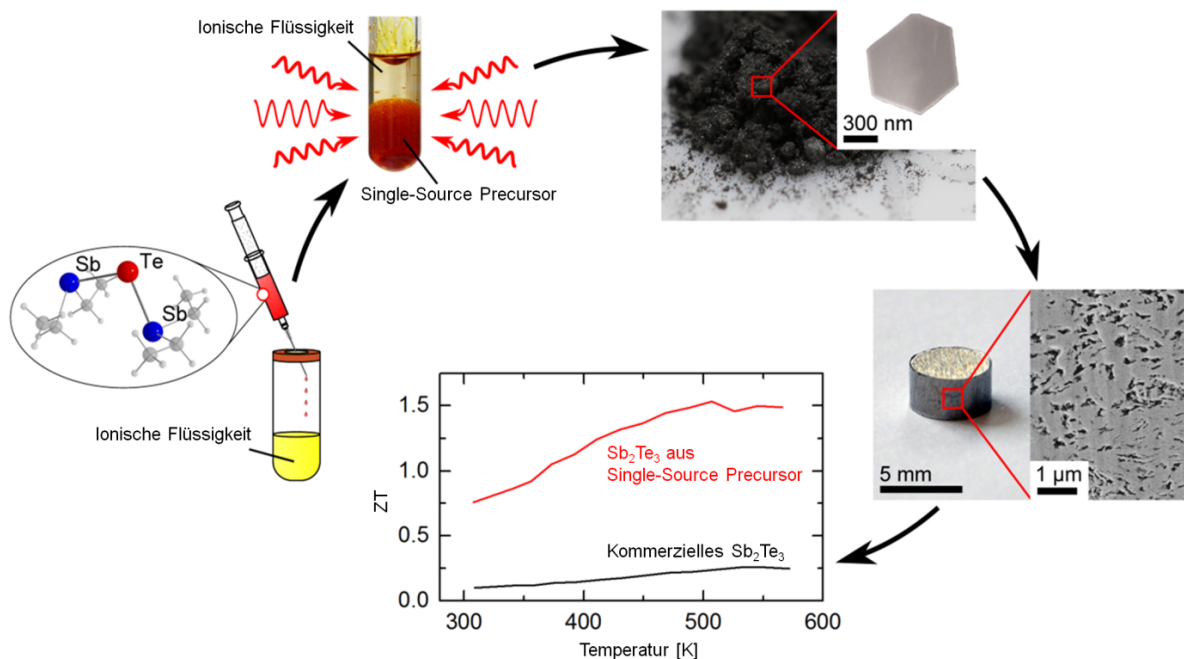
So wurde dieses System auf den Missionen *Voyager 1*, *Voyager 2*, *Cassini-Huygens* und *New Horizons* von der NASA angewendet. Dieser GPHS-RTG beinhaltet einen SiGe-TEG, der durch die Zerfallswärme von  $^{238}\text{Pu}$  seine elektrische Energie gewinnt.

Der  $zT$ -Wert und die thermoelektrischen Transporteigenschaften können mithilfe einer Nanostrukturierung in theoretischen Berechnungen<sup>[86],[87]</sup> und praktischen Experimenten<sup>[79],[85]</sup> weiter optimiert werden. Durch die Nanostrukturierung der thermoelektrischen Materialien kann die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  entkoppelt werden. So ist es durch eine gezielte Strukturierung der Materialien möglich, die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  möglichst klein zu halten, ohne die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  negativ zu beeinflussen. Dies kann aufgrund der unterschiedlichen Beugungen von Elektronen und Phononen erreicht werden. Während Phononen aufgrund ihrer größeren mittleren freien Weglänge an den nanoskalierten Grenzflächen vermehrt streuen, können hingegen die Elektronen ungehindert durch diese Grenzflächen fließen. Dies führt zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und zu einer Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ . Somit kann eine offensichtliche Effizienzverbesserung des thermoelektrischen Materials erzielt werden.<sup>[88],[86],[89],[90]</sup>

## 2 Motivation und Aufgabenstellung

Thermoelektrika können Energie von geringerer Qualität wie beispielsweise thermische Energie in hochwertigere Qualität wie elektrische Energie umwandeln. Somit können thermoelektrische Materialien einen ökonomischen und ökologischen Beitrag zur effizienteren Energienutzung beisteuern. Die Effizienz nanopartikulärer Thermoelektrika ist größer als die der jeweiligen Bulk-Materialien. Mittels Nanostrukturierung können die zentralen thermoelektrischen Kenngrößen, die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit voneinander entkoppelt werden. Dabei behindert die Nanostruktur den Wärmetransport und beeinflusst die elektrische Leitfähigkeit jedoch nur moderat, was zu einer Effizienzverbesserung des thermoelektrisch aktiven Materials führt.<sup>[88],[86],[89]</sup>

Im Rahmen dieser Dissertation sollen thermoelektrisch aktive Antimontellurid-Nanopartikel ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ), ausgehend von metallorganischen *Single-Source Precursoren* in Ionischen Flüssigkeiten (ILs) mit einer Synthese-Mikrowelle, hergestellt werden.<sup>[91]</sup> Hierbei sollen die zentralen thermoelektrischen Kenngrößen, die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit, weitgehend voneinander entkoppelt werden, um diese für einen möglichst hohen *figure-of-merit* ( $zT$ ) des thermoelektrischen Materials zu optimieren.<sup>[18],[92],[93],[94]</sup>



**Abb. 2.1:** Allgemeine graphische Darstellung der verfolgten Syntheseroute zur Darstellung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslingen aus der Mikrowellen-induzierten Thermolyse des SSP in ILs.

Anhand von Versuchen mit unterschiedlichen ILs als Reaktionsmedium wird der Einfluss der jeweiligen IL auf die resultierende Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel untersucht. Die Auswirkungen der erhaltenen Partikelmorphologie auf die thermoelektrischen Kenngrößen sollen aufgeklärt werden können. Zur Synthese von stöchiometrisch hochdefinierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikeln wird der metallorganische *Single-Source Precursor* (SSP) Bis(diethylstibanyl)telluran,  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$ , verwendet.

Die thermische Zersetzung dieses SSP führt zu einem Material mit hohem Seebeck-Koeffizienten, da mithilfe des SSP eine geringe Konzentration von *antisite* Defekten erzielt werden kann, die den Seebeck-Koeffizienten negativ beeinflussen. Dies wurde in früheren Publikationen von *Schulz et al.* gezeigt.<sup>[95],[96]</sup>

Mithilfe verschiedener ILs als Reaktionsmedium soll eine exzellente Größen- und Morphologie-Kontrolle der Partikel ermöglicht werden und damit einen Zugang zu Nanopartikeln mit maßgeschneiderten Eigenschaften bieten.<sup>[97],[98],[99]</sup> Darüber hinaus können in ILs aufgrund ihrer hohen Polarisierbarkeit und Leitfähigkeit speziell unter Mikrowellenbestrahlung extrem hohe Nukleationsraten erreicht werden.<sup>[100],[22],[101]</sup> Zudem stabilisieren ILs die Partikel elektrostatisch gegenüber dem Wachstum und Koaleszenz und sind gegenüber den geschilderten etablierten *capping agents* häufig leichter von der Oberfläche der Nanopartikel zu entfernen, was die weitere Prozessierung der Partikel verbessert.<sup>[97],[98]</sup>

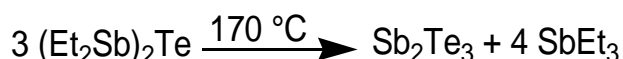
Im zweiten Teil dieser Dissertation sollen zudem erste Versuche zur Synthese von Bismuttellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) in ILs ausgehend von metallorganischen Precursoren durchgeführt werden. Bisher wurde von keinem erfolgreichen Einsatz eines SSP in Lösung zur Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  berichtet.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Precursoren sind in der Regel temperatur-, luft- und lichtempfindlich, wodurch die Synthese dieser einen Bismuttellurid-Phase neben den anderen bekannten Bismuttellurid-Phasen ( $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_3\text{Te}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$ ) erschwert wird. Die Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikeln durch *Dual-Source Precursoren* (DSP)<sup>[102],[103],[104]</sup> wie  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  ist bekannt. Diese Syntheseroute zur Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wird auch in dieser Dissertation angewendet. Analog zur Synthese der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel werden die beiden DSP in ILs gegeben und zur Reaktion gebracht, um  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikel zu erhalten. Zusätzlich werden Versuche mit ILs als Reaktionsmedium und Bismut-Quelle vorgestellt, um  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu synthetisieren.



### 3 Antimontellurid aus Ionischen Flüssigkeiten

#### 3.1 Synthese von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ durch Mikrowellenthermolyse metallorganischer Precursoren in unterschiedlichen ILs

Bedingung für die Herstellung thermoelektrisch aktiver  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel aus dem SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  in ILs als Reaktionsmedium durch Thermolyse in einer Synthesemikrowelle ist, dass die IL in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dem SSP angepasst wird. Diese Eigenschaften können durch Variation und Modifikation der Kationen und Anionen gewährleistet werden. Hierfür kann auch das Lösungsverhalten des SSP in den ILs für die anschließend erhaltende  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikelmorphologie von Bedeutung sein. Auch muss die thermische Stabilität der ILs und des SSP den Anforderungen inklusive Reaktionsprogramm in der Synthesemikrowelle standhalten.



**Abb. 3.1:** Reaktionsschema der Thermolyse des *Single-Source Precursors*  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  zu  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Die Thermolyse des SSP beginnt bei einer Temperatur von  $140\text{ }^\circ\text{C}$  zu den beiden Reaktionsprodukten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und Triethylstiban ( $\text{Et}_3\text{Sb}$ ). Ab  $250\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzt sich anschließend das Nebenprodukt  $\text{Et}_3\text{Sb}$  zu elementaren Sb und verschiedenen Kohlenwasserstoffen.<sup>[105]</sup> Dadurch ergibt sich ein Reaktionstemperaturfenster von  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , in dem die Reaktion in der Synthese-Mikrowelle durchgeführt werden kann. Die Zersetzungsreaktion des SSP wird, wie in der Publikation von Schulz *et al.* (2012) beschrieben bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.<sup>[96]</sup> Der Temperaturabstand zum Einsetzen der Nebenreaktion ist groß genug damit sich das Nebenprodukt  $\text{Et}_3\text{Sb}$  anfängt zu zersetzen und sodass erhaltene  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit Sb verunreinigt.<sup>[96],[105]</sup>

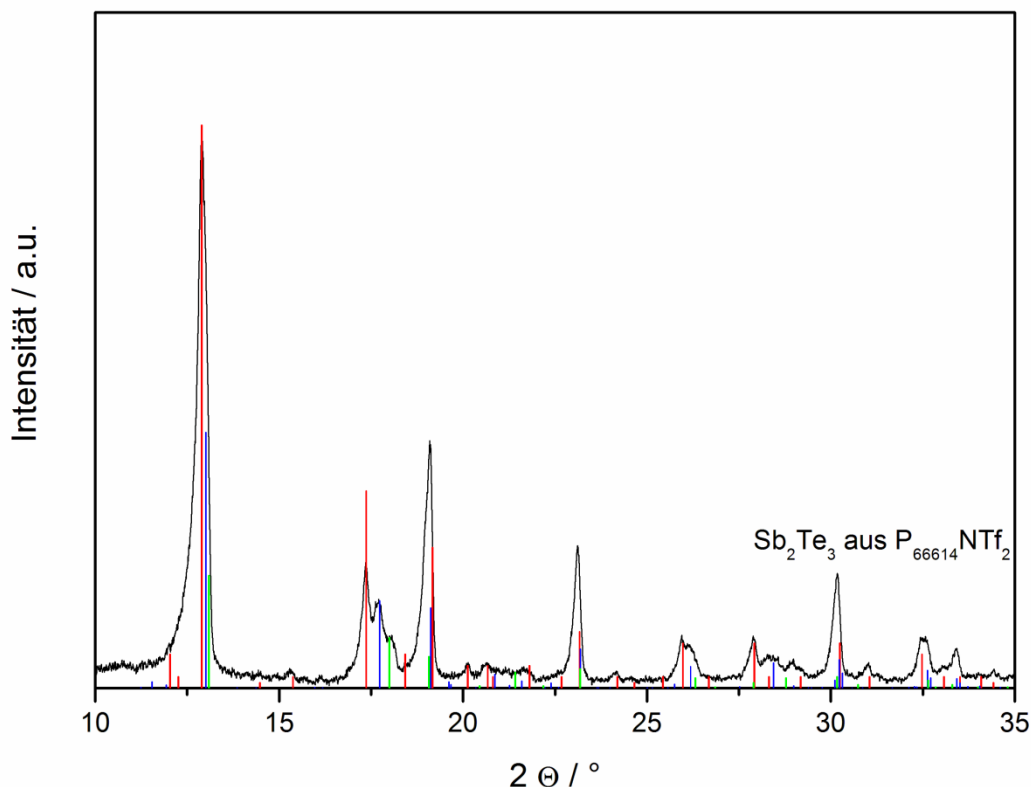
Erstes Kriterium für die Wahl einer geeigneten IL als Reaktionsmedium ist der Schmelzpunkt der IL. Idealerweise ist die IL bei RT flüssig, so dass ohne einen großen präparativen Aufwand der SSP und die IL homogenisiert werden können.

Das zweite Kriterium ist die Löslichkeit des SSP in der IL. Um möglichst monodisperse Nanopartikel zu erhalten, sollte das Edukt gleichmäßig im Medium verteilt bzw. gelöst sein.<sup>[15],[73]</sup>

Für das Reaktionsprogramm in der Synthese-Mikrowelle wurde zunächst eine Reaktionszeit 30 min und eine Temperatur von 170 °C eingestellt, um das Reaktionsverhalten des SSP in der IL unter der Einwirkung von Mikrowellenstrahlung zu testen. Hierfür wurden 0,4 mL ( $\approx 25,5$  mmol) des SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  in die jeweilige IL gegeben, homogenisiert und anschließend thermolysiert. Der SSP wurde bei RT zu jeweils 5,4 mL (6,85 mmol)  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$ , 4,8 mL ( $\approx 13,7$  mmol)  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  oder 5,8 mL ( $\approx 13,7$  mmol)  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  hinzugegeben. Da die ILs  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  bei RT einen festen Aggregatzustand aufweisen, wurde der SSP in eine 90 °C heiße Schmelze von 2,39 g ( $\approx 13,7$  mmol)  $\text{C}_4\text{mimCl}$  oder 3 g ( $\approx 13,7$  mmol)  $\text{C}_4\text{mimBr}$  hinzugegeben, homogenisiert und thermolysiert. In den ILs  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$ ,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ,  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  wurde mit dem SSP eine orange Emulsion erhalten. Wohin gegen das Reaktionsgemisch von SSP in  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  eine gelbe Lösung ergab. Die Entfernung der IL von der Partikeloberfläche mittels Acetonitril wurde mithilfe von IR- und EDX-Messungen nachgewiesen wurde (Abb. 8.2, S. 112 - Abb. 8.6, S. 113). Anschließend wurden die erhaltenen Partikel mittels PXRD, REM und EDX charakterisiert.

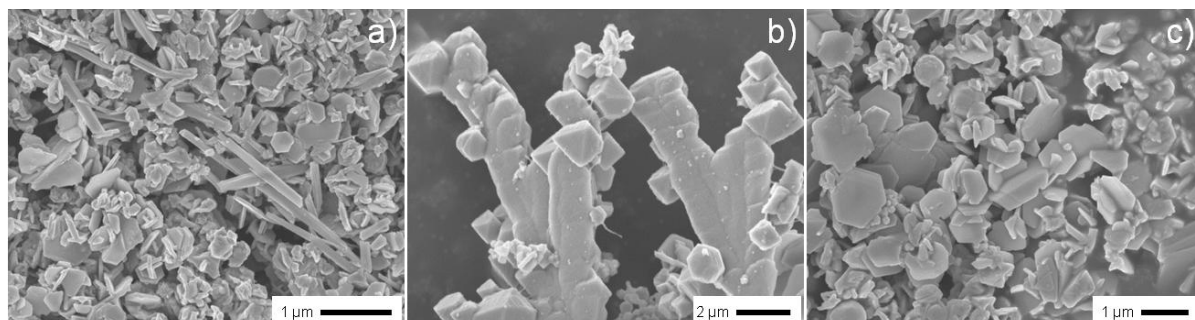
#### 3.1.1 Versuche mit der IL: $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$

Auf der Suche nach einer IL für die Synthese der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel wurde  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  ausgewählt, da sie bei RT flüssig ist und sich der SSP in dieser IL löst, werden mit  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  die beiden Kriterien erfüllt.<sup>[15],[4]</sup> Darüber hinaus sind konstituierenden Ionen sterisch anspruchsvoll und schwach koordinierend, weshalb die Oberfläche der gebildeten Partikel sich leicht von der IL reinigen lassen sollte.



**Abb. 3.2:** PXRD-Aufnahme des erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers aus der Reaktion in  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  bei 30 min Reaktionszeit. Mit den Ref.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (rot): PDF [015-874],  $\text{Sb}_2\text{Te}$  (blau): PDF [080-1722],  $\text{Sb}_7\text{Te}$  (grün): PDF [046-1068].

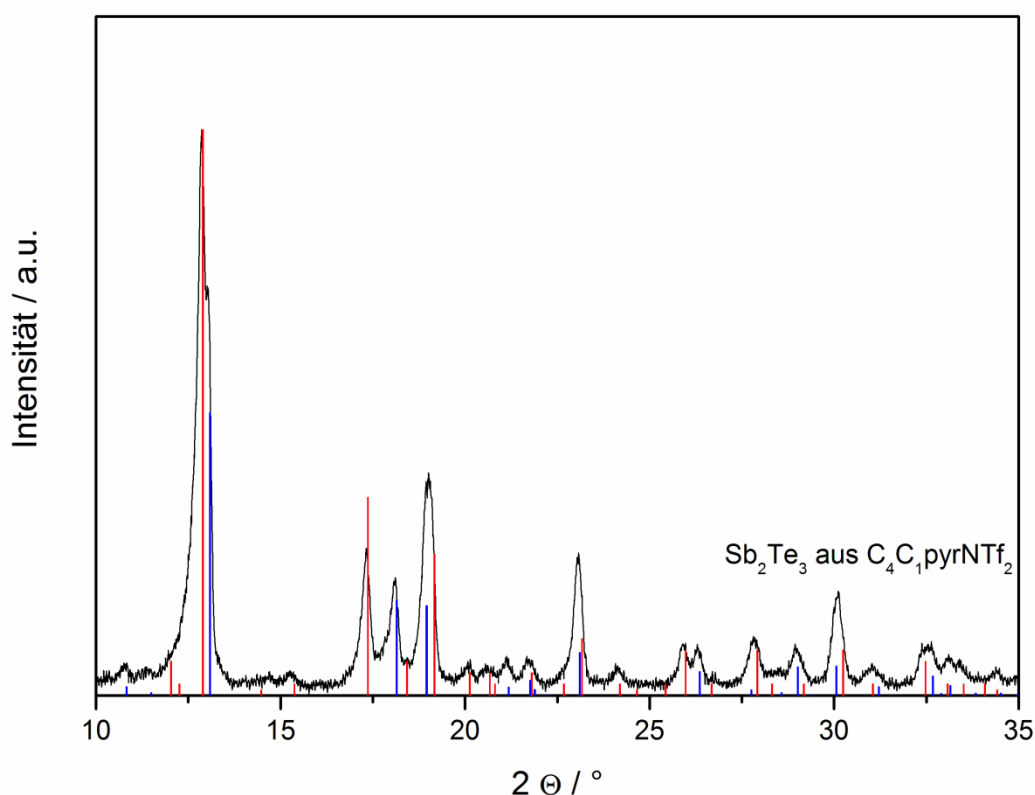
Das PXRD zeigt ein Phasengemisch aus den drei Phasen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (PDF [015-874]),  $\text{Sb}_2\text{Te}$  (PDF [080-1722]) und  $\text{Sb}_7\text{Te}$  (PDF [046-1068]). Die REM-Bilder zeigen Partikel unterschiedlicher Morphologie. In Abb. 3.3 sind Partikel in Form von hexagonalen Prismen (**a**, **c**), Nadeln (**a**) und verwachsenen Würfeln (**b**) zu erkennen. Die unterschiedlichen Morphologie in den REM-Bildern sind weitere Indizien dafür, dass es sich bei dem Pulver um ein Phasengemisch handelt. Die einzelnen auftretenden Morphologie konnten nicht mit Zuhilfenahme der EDX-Ergebnisse den  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -Phasen zugeordnet werden.



**Abb. 3.4:** REM-Bilder des erhaltenen Pulvers aus  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit.

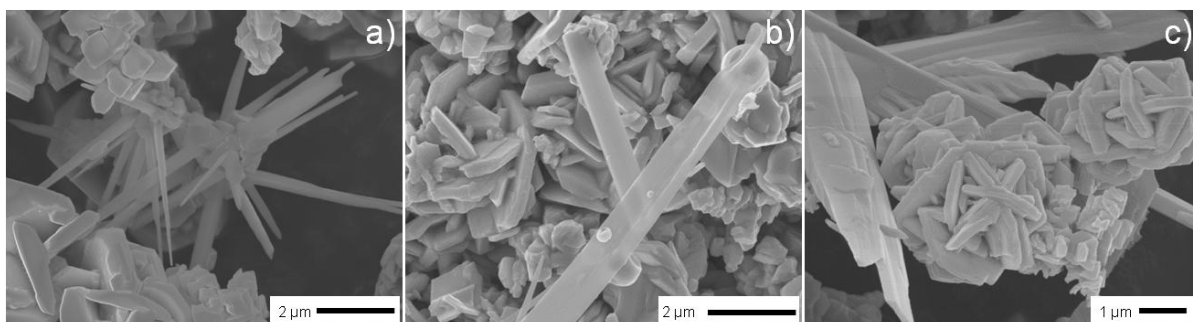
Die Reaktion mit  $P_{66614}NTf_2$  als Reaktionsmedium zeigt zunächst, dass diese IL für das Reaktionsprogramm in der Synthese-Mikrowelle ungeeignet ist. Daher wurde eine andere aliphatische und leicht zugängliche IL ausgewählt. Dieses ist mit der IL  $C_4C_1pyrNTf_2$  gewährleistet, da sie weniger sterisch anspruchsvoll ist, aber nach wie vor aliphatisch und bei RT flüssig, so dass sich der SSP weiterhin bei RT in der flüssigen IL lösen kann.<sup>[54]</sup>

#### 3.1.2 Versuche mit der IL: $C_4C_1pyrNTf_2$



**Abb. 3.5:** PXRD-Diffraktogramm des erhaltenen  $Sb_2Te_3$ -Pulvers aus  $C_4C_1pyrNTf_2$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit.. Mit den Ref.  $Sb_2Te_3$  (rot): PDF [015-874], Sb (blau): PDF [071-1173].

In dem Röntgenpulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes, welches durch Umsetzung in  $C_4C_1pyrNTf_2$  erhalten wurde, ist als Majoritätsphase  $Sb_2Te_3$  (PDF [015-874]) neben elementarem Sb (PDF [080-1722]) zu erkennen (siehe Abb. 3.5). Die Anwesenheit von Sb im Produktpulver kann durch EDX-Analyse bestätigt werden. In Abb. 3.6 sind hexagonale  $Sb_2Te_3$ -Partikel in Ballstrukturen agglomeriert und nadelförmiges Sb zu erkennen. EDX-Messungen der Nadeln zeigen einen Sb-Anteil von 89 – 95 At-% und deuten auf elementares Sb hin. Dieser Wert schwankt je nach gemessener Stelle auf der Probe.<sup>[106],[107],[108]</sup>

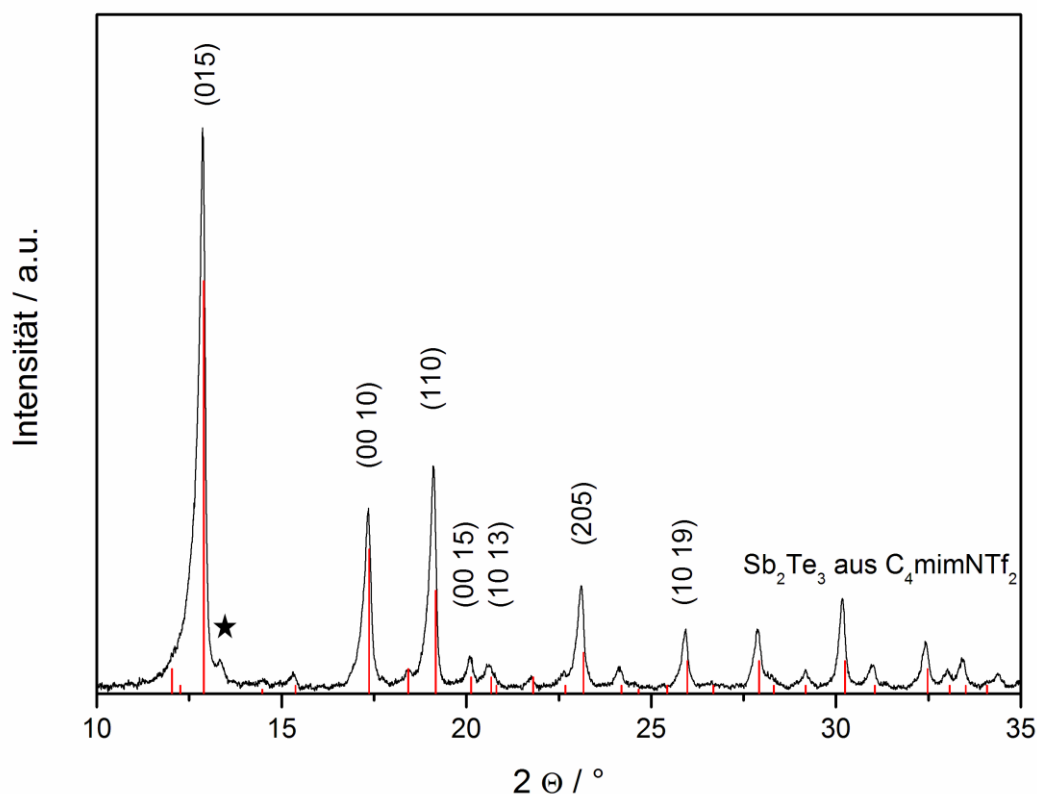


**Abb. 3.6:** REM-Bilder des erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers aus  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit.

Auch hier zeigt sich, dass die Reaktion mit einer aliphatischen IL ungeeignet ist, um phasenreines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zu erhalten.

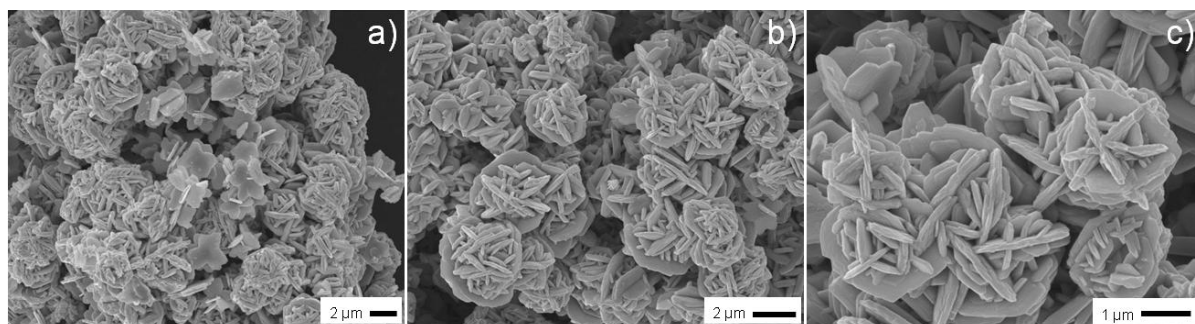
### 3.1.3 Versuche mit der IL: $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$

Weitere Versuche mit einer weiteren IL, die bei RT einen flüssigen Aggregatzustand aufweist, wurden mit  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  durchgeführt. Diese IL weist zudem ein aromatisch, elektronegatives Kation auf. Das Kation wurde in Kombination mit dem schwach koordinierenden Anion  $\text{NTf}_2$  gewählt.<sup>[36],[109],[110]</sup>



**Abb. 3.7:** PXRD-Aufnahme des erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers aus  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit. Mit der Ref.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (rot): PDF [015-874].

In dem aufgenommenen PXRD des erhaltenen Pulvers ist zunächst nur die Phase des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (PDF [015-874]) zu sehen. Bei  $13,36^\circ$  ist jedoch ein Reflex zu erkennen, der nicht zugeordnet werden konnte. REM-Bilder zeigen die für hexagonales  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  typischen Prismen, die 700 – 1000 nm groß sind und zu 0,8 – 3  $\mu\text{m}$  großen Ballstrukturen agglomerieren. Die EDX-Messung zeigt eine Verteilung von Sb/Te: 40,53 At-% / 59,47 At-% und entspricht mit einer Abweichung von 0,15 der elementaren Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .



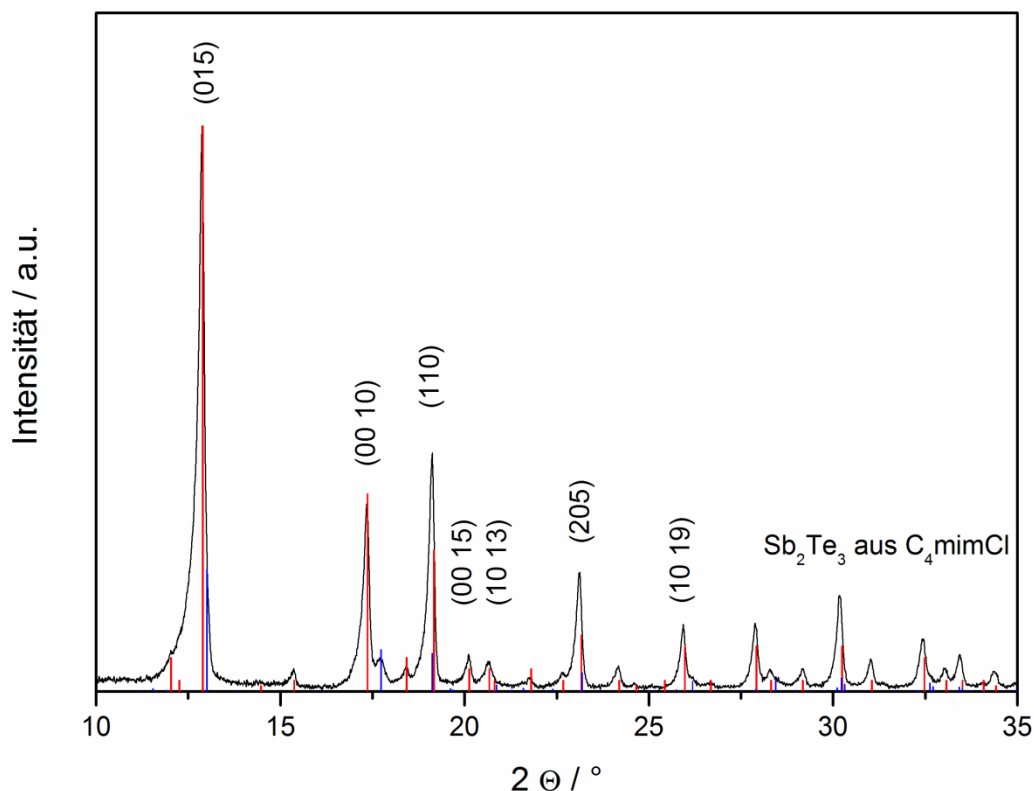
**Abb. 3.8:** REM-Bilder des erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers aus  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit.

In  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  als Lösemittel konnte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ohne eine weitere identifizierbare Fremdphase erhalten werden. Das  $\text{C}_4\text{mim}$ -Kation erscheint somit mit diesem Mikrowellenprogramm geeigneter für die Synthese von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als das  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}$ -Kation und das  $\text{P}_{66614}$ -Kation.

Daher wurde im nächsten Schritt das Anion variiert, um den Einfluss des Anions auf die Reinheit der Partikel zu untersuchen. Auf der Suche nach einer maßgeschneiderten IL für diese Synthese, wurden die nächsten Versuche mit den leichter zugänglichen ILs  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  durchgeführt. Die beiden Anionen sind sterisch weniger anspruchsvoll und koordinieren stärker als das  $\text{NTf}_2$ -Anion.<sup>[36]</sup> Die beiden ILs weisen bei RT einen festen Aggregatzustand auf.  $\text{C}_4\text{mimCl}$  hat einen Schmelzpunkt um die  $70^\circ\text{C}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  weist einen Schmelzpunkt um die  $75^\circ\text{C}$  auf.<sup>[51],[32]</sup>

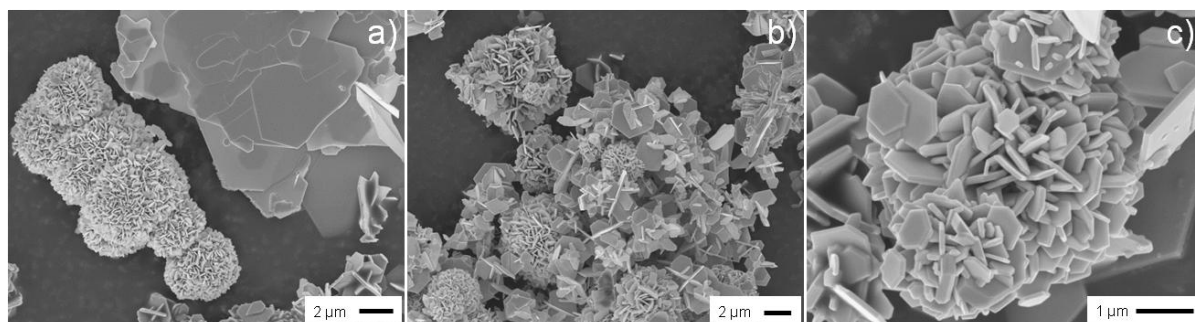
3.1.4 Versuche mit der IL:  $C_4mimCl$ 

Das aufgenommene PXRD des erhaltenen Pulvers zeigt die Anwesenheit der Phasen;  $Sb_2Te_3$  (rot: PDF [015-874]) und  $Sb_2Te$  (blau: PDF [080-1722]).



**Abb. 3.9:** PXRD-Aufnahme des erhaltenen  $Sb_2Te_3$ -Pulvers aus  $C_4mimCl$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit. Mit den Ref.  $Sb_2Te_3$  (rot): PDF [015-874],  $Sb_2Te$  (blau): PDF [080-1722].

In den REM-Bildern sind hexagonale  $Sb_2Te_3$ -typische Prismen zu beobachten. In Abb. 3.10 Bild **b** sind Agglomerat-Strukturen oben in der rechten Ecke zu erkennen, die nicht der typischen Morphologie des  $Sb_2Te_3$  entsprechen. Es handelt sich dabei vermutlich um  $Sb_2Te$ -Partikel, die im PXRD beobachtet wurden.<sup>[111]</sup>

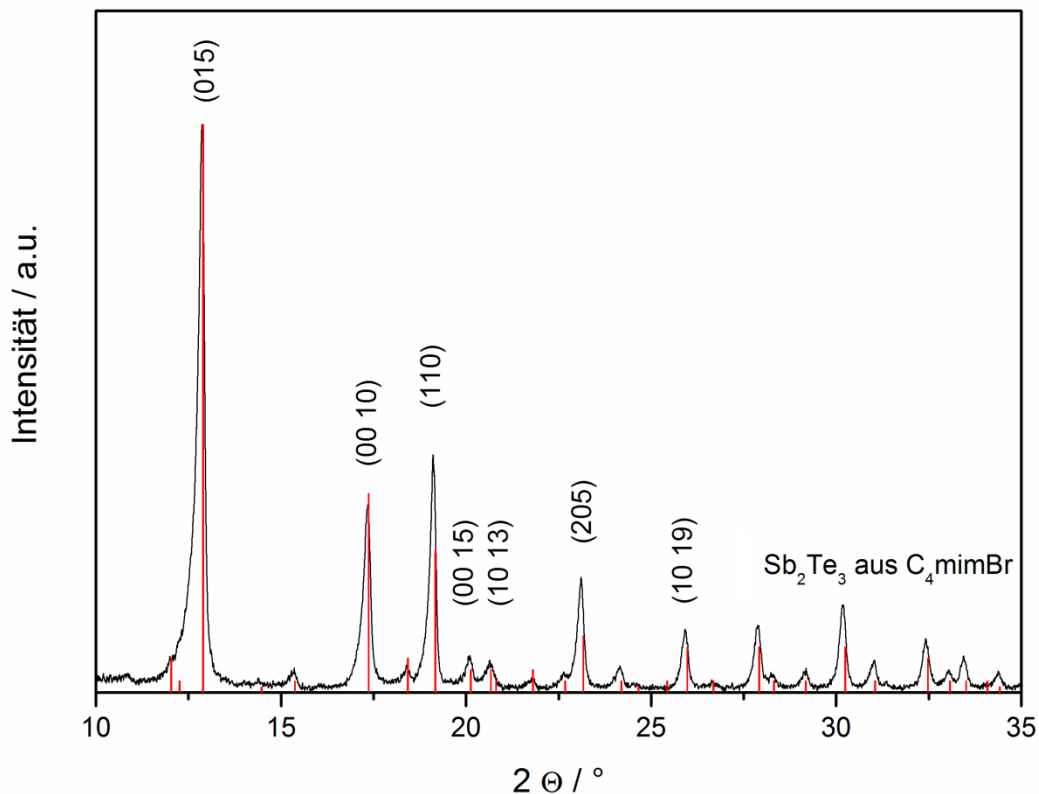


**Abb. 3.10:** REM-Bilder des erhaltenen  $Sb_2Te_3$ -Pulvers aus  $C_4mimCl$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit.

Das dargestellte Pulver aus der Reaktion mit der IL  $C_4mimCl$  erwies sich als ungeeignet um phasenreines  $Sb_2Te_3$  zu synthetisieren, da ein Produktgemisch aus zwei Antimontellurid-Phasen erhalten wurden. In dem nächsten Versuch wurde die IL  $C_4mimBr$  als Lösemittel verwendet.

#### 3.1.5 Versuche mit der IL: $C_4mimBr$

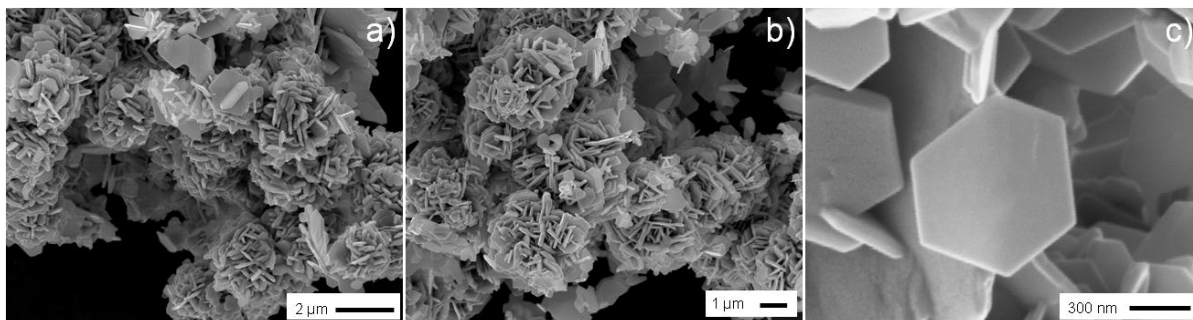
Die PXRD-Aufnahme des erhaltenen Pulvers aus der Reaktion in  $C_4mimBr$  (siehe Abb. 3.11) zeigt phasenreines  $Sb_2Te_3$  (rot: PDF [015-874]).



**Abb. 3.11:** PXRD-Aufnahme des erhaltenen  $Sb_2Te_3$ -Pulvers aus  $C_4mimBr$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit. Mit der Ref.  $Sb_2Te_3$  (rot): PDF [015-874].

Die REM-Bilder des Pulvers zeigen die  $Sb_2Te_3$ -Hexagone. Diese agglomerieren zu 0,8 – 3  $\mu m$  großen Ballstrukturen. Vereinzelt sind 1 – 4  $\mu m$  große Kartenhausstrukturen (Abb. 3.12. a, Fragmente der Kartenhausstrukturen rechts oben) zu beobachten mit bis zu 500 nm kleinen hexagonalen Prismen.<sup>[97],[98],[112]</sup> Die EDX-Messungen ergaben eine Verteilung von den Elementen Sb/Te von 39,88 At-% / 60,12 At-%. Dies entspricht der elementaren Zusammensetzung der Verbindung  $Sb_2Te_3$ .





**Abb. 3.12:** REM-Bilder des erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers aus  $\text{C}_4\text{mimBr}$  bei 30 min Mikrowellen-Reaktionszeit.

Die Ergebnisse aus der Reaktion des SSP in  $\text{C}_4\text{mimBr}$  und dem Mikrowellenprogramm bei 170 °C für 30 min zeigt, dass die IL geeignet erscheint, um phasenreines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit einer Ausbeute von 85 % bezogen auf den eingesetzten SSP.

Die thermoelektrischen Eigenschaften des erhaltenen Materials wurden anschließend in der Gruppe von Frau Dr. *Schierning* für Nanostrukturierte Thermoelektrika an der Universität Duisburg-Essen in Duisburg bestimmt.

Die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver wurden für 30 min mit einem Druck von 815 MPa kaltgepresst. Anschließend wurde der erhaltene Pressling bei 300 °C für 1 h im Vakuum bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar getempert. Die Dichte der im Vakuum gesinterten Presslinge beträgt 86 % der theoretischen Dichte vom Bulkmaterial ( $6,5 \text{ g/cm}^3$ ). Als Vergleichsmaterial dienen hier die Ergebnisse aus den Versuchen von *Schulz et al.*, da hier auch der SSP zum Einsatz kam. Sie thermolysierten  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  in DIPP mit PVP als *capping agent* und erhielten phasenreines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , welches auf seine thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht wurde und erreichten einen  $zT$ -Wert von 0,11.<sup>[96]</sup> *Snyder et al.* zeigten 2008, dass es möglich ist, mit kommerziellem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  einen  $zT \approx 1$  zu erreichen, ohne eine weitere Ausarbeitung der Ausgangsmaterialien und dem anschließenden Verarbeiten zum Pressling.<sup>[113]</sup> In einer Publikation von 2012 zeigten *Mehta et al.*, dass es möglich ist mithilfe von Schwefel-Dotierungen des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Materials einen  $zT \geq 1$  zu erhalten.<sup>[114]</sup> *Sun et al.* zeigten 2013, dass es möglich ist mithilfe von *nano-strukturierten* Materialien einen  $zT$ -Wert  $\approx 0,6$  zu erzielen<sup>[115]</sup>

Der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  des erhaltenen Pulvers beträgt 180 – 200  $\mu\text{V/K}$  und ist damit bis zu 30  $\mu\text{V/K}$  höher als beim Vergleichsmaterial. Dies weist auf höchststöchiometrisches  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , da der Seebeck-Koeffizient die einzige thermoelektrische Kenngröße ist, die ausschließlich von der Materialzusammensetzung abhängig ist. Dies hat zur Folge, dass der Wert des Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  unabhängig von der Größe und Form der erhaltenen Partikel anhängig ist.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist mit 1030 S/cm um ein 25-faches größer als beim Vergleichsmaterial, was ebenfalls auf eine hohe Reinheit des Materials ohne gravierende Verunreinigungen hinweist und zeigt, dass die Oberfläche der Partikel von dem eingesetzten *capping agents* befreit ist, da *capping agents* die elektrische Leitfähigkeit negativ beeinflussen.

**Tabelle 3.1:** Zusammenstellung der thermoelektrischen Eigenschaften der kaltgepressten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge synthetisiert in der IL;  $\text{C}_4\text{mimBr}$  aus der Synthese-Mikrowelle bei 170 °C für 30 min.

zT (100 °C)	Seebeck Koeffizient [ $\mu\text{V/K}$ ]	Elektrische Leitfähigkeit [S/cm]	Wärmeleitfähigkeit [W/m·K]	Dichte [%]
1,01	180 – 200	380 – 1030	1,3 – 1,1	86,5

Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  ist im Vergleichsmaterial dagegen mit 1,3 W/m·K größer als beim Vergleichsmaterial (0,26 – 0,28 W/m·K). Dies ist vermutlich auf die unterschiedliche Dichte der Presslinge zurückzuführen. Die Dichten des Vergleichsmaterials und die des gemessenen Presslings betragen ca. 89 % und ca. 86,5 %. Anscheinend beeinflusst die Porosität des Presslings die thermische Leitfähigkeit. Zu dieser Annahme werden im weiteren Verlauf dieser Dissertation ausführlichere Untersuchungen angestellt.

Diese erhaltenen Werte führen daher zu einem höheren zT-Wert. Es konnte mit dem erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver bei einer Temperatur von 100 °C ein zT-Wert von 1,01 erreicht werden. Dieser ist um 0,91 größer als beim Vergleichsmaterial von *Schulz* und *Schierning*. Diese Ergebnisse zeigen, dass es mit dem SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  in Kombination mit der IL  $\text{C}_4\text{mimBr}$  und der Synthese-Mikrowelle möglich ist, phasenreines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit einem zT-Wert  $\geq 1$  darzustellen. Zudem hat dieser Syntheseweg mit der IL und der Synthese-Mikrowelle die Vorteile, dass innerhalb von Minuten stöchiometrisch hochdefiniertes  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  erhalten werden kann ohne Verunreinigungen auf der Partikeloberfläche, da ILs leichter von der Partikeloberfläche zu entfernen sind als das *capping agent* PVP.<sup>[96],[98],[113]</sup>

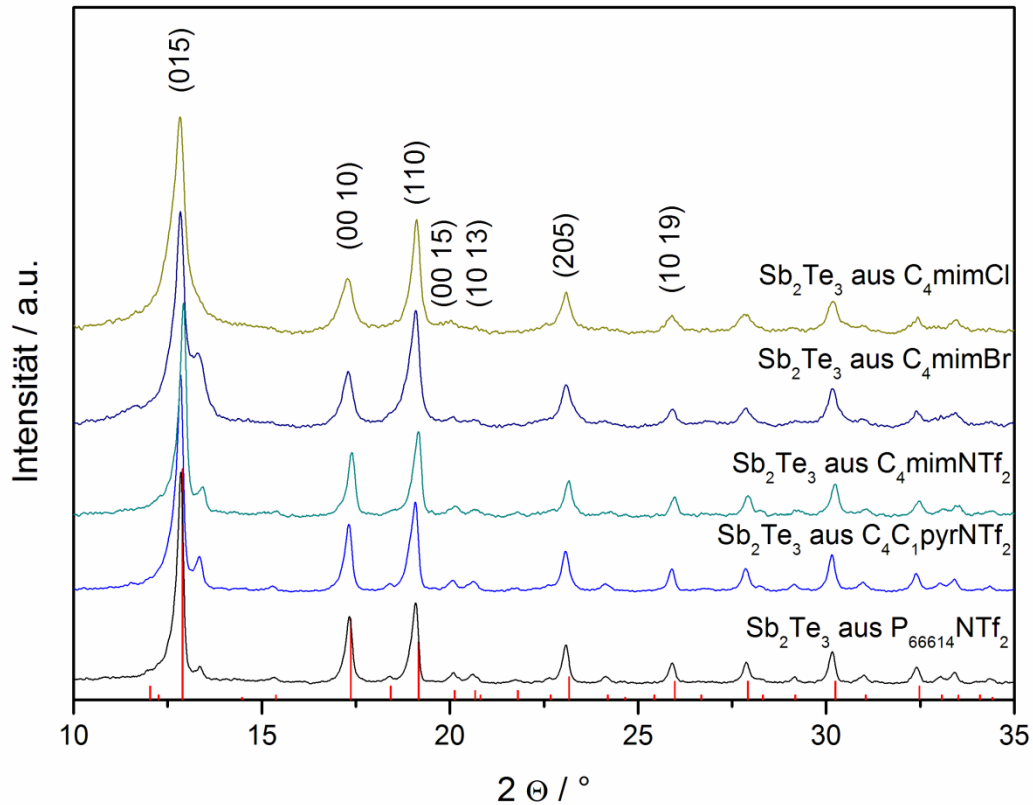
### 3.2 Synthese von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ bei kürzeren Mikrowellen-Reaktionszeiten

Durch Zersetzung des SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  in  $\text{C}_4\text{mimBr}$  als Reaktionsmedium in der Synthese-Mikrowelle bei einer Reaktionszeit von 30 min konnte phasenreines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  erhalten werden. Das so erhaltene  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver erreicht einen zT-Wert von 1,01 und zeigt ein großes Potenzial für die effektive Synthese des thermoelektrischen Materials  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Um die Synthese der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel in der Synthese-Mikrowelle weiter zu optimieren, wurden Vorversuche zur Zeitersparnis durchgeführt. Es wurden Versuche mit einer Reaktionszeit von 1, 2, 3, 5 und 30 min durchgeführt (Abb. 8.1, S. 111). Die Reaktionen in der Synthese-Mikrowelle bei 5 min Reaktionszeit zeigten mit 85 % eine größere Ausbeute als die Reaktionen bei anderen Reaktionszeiten. Die Ausbeuten aus den Versuchen bei 1 - 3 min liegen zwischen 68 – 78 % bezogen auf den SSP. Reaktionen bei 30 min ergaben auch eine Ausbeute von etwa 86 %, was schließlich eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 5 min nach sich zog. Daraufhin wurden Reaktionen noch mal in den ILs;  $\text{C}_4\text{mimCl}$ ,  $\text{C}_4\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  und  $\text{P}_{66616}\text{NTf}_2$  bei 5 min durchgeführt, um den zeitlichen Einfluss auf die Reinheit der Partikel in der Synthese-Mikrowelle zu beobachten.

Hierfür wurden 0,4 mL des SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  bei RT zu 13,7 mmol der jeweiligen IL hinzugegeben und homogenisiert. Ausnahmen, aufgrund des Schmelzpunktes, waren die Reaktionen in  $\text{C}_4\text{mimBr}$  und  $\text{C}_4\text{mimCl}$ . Hier wurde der SSP bei 90 °C in die Schmelze der IL hinzugegeben. Wegen der Dichte von  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  wurde dieser Ansatz mit 6,85 mmol angesetzt. Mit den jeweiligen ILs;  $\text{C}_4\text{mimCl}$ ,  $\text{C}_4\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  und  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  wurden nach dem Homogenisieren mit dem SSP eine Emulsion erhalten. In  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  löste sich der SSP vollständig und ergab eine gelbe Lösung. Nach anschließender Reaktion des SSP in der Synthese-Mikrowelle wurden die IL und das entstandene  $(\text{Et})_3\text{Sb}$  mit Acetonitril von der Oberfläche der Partikel entfernt. Dies wurde mithilfe von IR- und EDX-Messungen (Abb. 8.7, S. 113 - Abb. 8.11, S. 115) nachgewiesen. Anschließend wurden die Partikel mittels PXRD, REM und EDX charakterisiert.

In den aufgenommenen PXRD der erhaltenen Pulver ist zunächst nur die Phase des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (rot; PDF [015-874]) zu sehen. Bei  $13,36^\circ$  ist jedoch in den Pulvern aus den Reaktionen in den ILs;  $\text{C}_4\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  und  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  als Reaktionsmedium ein Reflex zu erkennen, der nicht zugeordnet werden konnte und auf keine erdenkliche fremde Phase passt. Zudem konnte in den folgenden gezeigten REM-Bildern keine Fremd-Morphologie beobachtet werden. Daher wurde dieser Reflex vorläufig vernachlässigt. Der

Reflex bei  $13,36^\circ$  ist nicht in dem PXRD des Pulvers aus der Reaktion in  $C_4mimCl$  wiederzufinden.

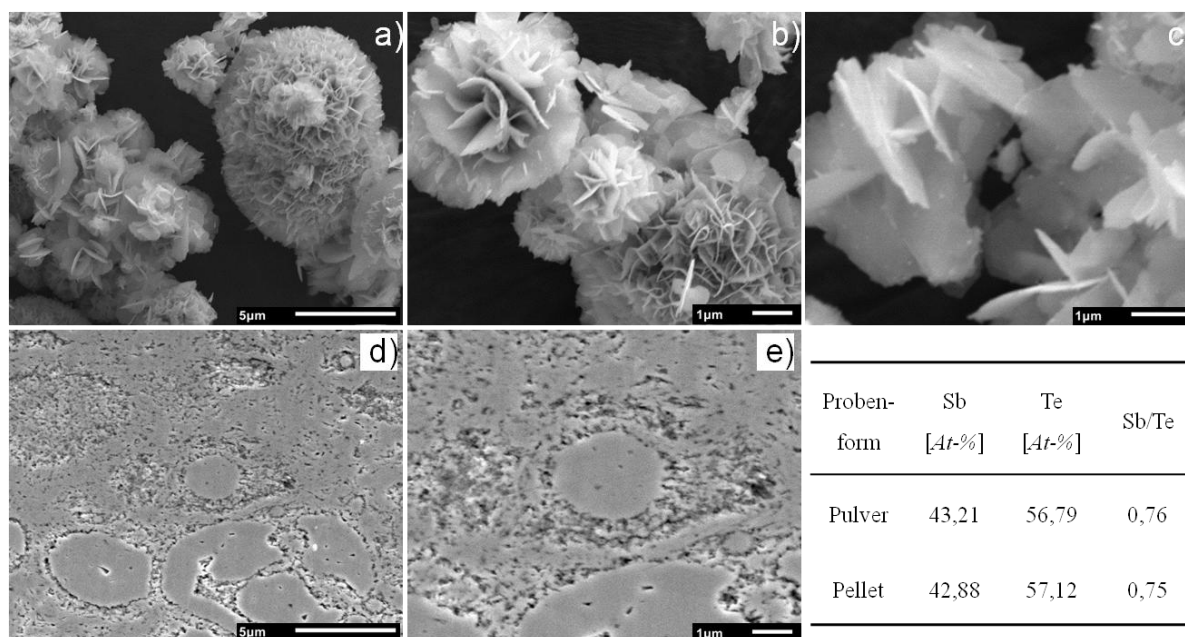


**Abb. 3.13:** PXRD-Aufnahmen der erhaltenen  $Sb_2Te_3$ -Pulver aus den Reaktionen des SSP in den ILs;  $C_4mimCl$ ,  $C_4mimBr$ ,  $C_4mimNTf_2$ ,  $C_4C_1pyrNTf_2$  und  $P_{66614}NTf_2$  bei einer Mikrowellen-Reaktionszeit von 5 min. Mit der Ref.  $Sb_2Te_3$  (rot): PDF [015-874].

Die PXRD-Analysen der fünf  $Sb_2Te_3$ -Pulver zeigen, dass alle Reaktionen bei einer Reaktionszeit von 5 min in den jeweiligen ILs zu  $Sb_2Te_3$  führen. Anschließend wurden die erhaltenen  $Sb_2Te_3$ -Pulver mithilfe von REM-Bildern auf ihre Partikel-Morphologie und -Größe hin untersucht. Die Reinheit der Partikel wurde anhand von EDX- und IR-Messungen untersucht. Zusätzlich wurden die erhaltenen Pulver aus den Reaktionen in den jeweiligen ILs auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht und charakterisiert.

### 3.2.1 Charakterisierung der Partikel aus $C_4mimCl$

Die REM-Bilder aus der Reaktion des SSP in  $C_4mimCl$  zeigen die für  $Sb_2Te_3$  typischen hexagonalen Prismen. Die Prismen sind in Abb. 3.14 abgebildet und zeigen 0,8 – 2  $\mu m$  große hexagonale Prismen und agglomerieren zu 0,8 – 6  $\mu m$  große Ballstrukturen (a, b). Vereinzelt sind 1 – 2  $\mu m$  große Kartenhausstrukturen zu beobachten (a – c).

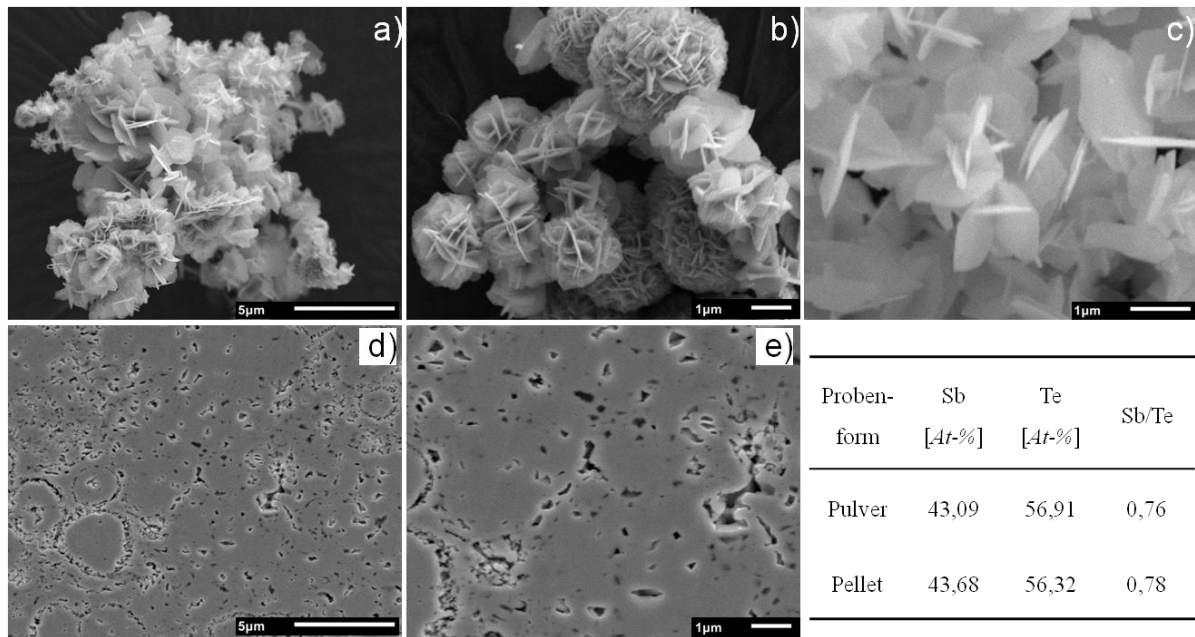


**Abb. 3.14:** REM-Bilder des Pulvers und den Querschnitten des gepressten Presslings aus  $C_4mimCl$ . a, d wurden bei 5K-, b, e bei 10K- und c bei 20K-facher Vergrößerung aufgenommen. EDX-Messungen des Pulvers und Presslings in At-%.

Die EDX-Messung des Pulvers ergab eine Verteilung der Elemente Sb/Te von 43,21 At-% / 56,79 At-% und weicht um ca. 1,71 At-% von der Zusammensetzung der Verbindung  $Sb_2Te_3$  (ideal: 40 At-%/ 60 At-%) ab. Dies könnte auf ein Tellurdefizit im  $Sb_2Te_3$ -Gitter hindeuten und könnte infolgedessen einen Sb-*antisite* Defekt mit sich führen.<sup>[116]</sup> Jedoch liegen die Abweichungen im Fehlerbereich der Messmethode, sodass eine geringe Sb-*antisite*-Defektkonzentration nicht ausgeschlossen werden kann. EDX-Analysen des  $Sb_2Te_3$ -Presslings nach den Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften zeigen, dass sich das Sb/Te-Verhältnis nicht signifikant während der Messungen ändert. In der Mikrostruktur der Querschnitte ist die Partikelmorphologie aus dem Pulver wieder zu erkennen, wie ein Vergleich der Abb. 3.14 a – c mit den REM-Bildern in Abb. 3.14 d – e zeigt. Darin sind die Ballstrukturen und die entstandenen Schichten aus den Kartenhaus-Agglomeraten im Querschnitt des  $Sb_2Te_3$ -Presslings zu erkennen. Die Querschnittsabbildung zeigt keine bevorzugte Orientierung der Hexagone.

### 3.2.2 Charakterisierung der Partikel aus C<sub>4</sub>mimBr

Auch die REM-Bilder aus der Reaktion in C<sub>4</sub>mimBr zeigen die typischen Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Prismen. Die erhaltenen Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Hexagone sind in Abb. 3.14 abgebildet und zeigen 0,6 – 1,2 µm große hexagonale Prismen, welche in 0,6 – 2 µm großen Ballstrukturen agglomerieren (a, b). Zudem ist das Auftreten von Kartenhausstrukturen seltener als bei der Reaktion in C<sub>4</sub>mimCl zu beobachten. Diese agglomerieren in 0,8 – 1,5 µm großen Kartenhausstrukturen (a, c).



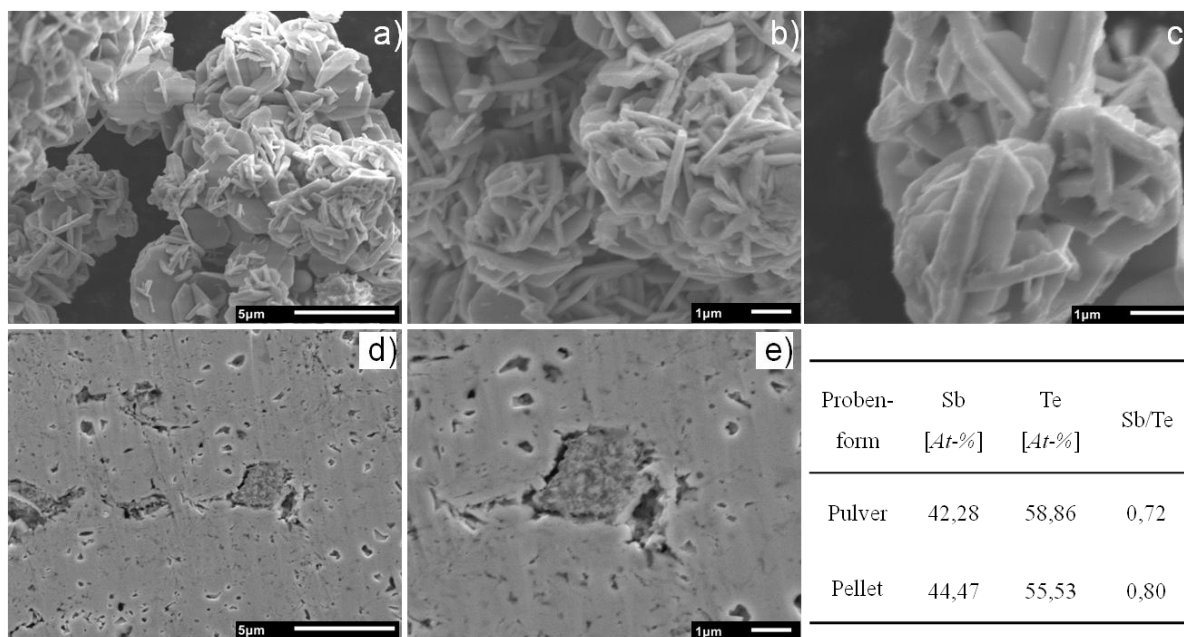
**Abb. 3.15:** REM-Bilder von dem Pulver und den Querschnitten des gepressten Presslings von C<sub>4</sub>mimBr. a, d wurden bei 5K-, b, e bei 10K- und c bei 20K-facher Vergrößerung aufgenommen. EDX-Messungen des Pulvers und Pressling in At-%.

Durch eine EDX-Messung des Pulvers wurde eine Verteilung der Elemente Sb/Te von 43,09 At-% / 56,91 At-% festgestellt, welche um ca. 3,09 At-% (ideal: 40 % / 60 %) von der elementaren Zusammensetzung des Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> abweicht. Dies könnte auf einen Tellurdefizit des Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Gitters hinweisen und könnte infolgedessen einen Sb-*antisite* Defekt mit sich führen. Dies kommt einer Sb-Dotierung des rhombohedralem Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Gitters gleich. Anschließende EDX-Messungen am Pressling, nach den Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften, zeigen, dass sich das Sb/Te-Verhältnis nicht signifikant ändert. In der Mikrostruktur des Querschnitts, ist die Morphologie aus dem Pulver wieder zu erkennen. Dies ist anhand der Ball- und Kartenhausstrukturen aus Abb. 3.15 a – c im Vergleich zu den REM-Bildern aus Abb. 3.15 d – e zu sehen. In den REM-Bildern sind die Ballstrukturen und die entstanden Schichten aus den Kartenhaus-Agglomeraten zu beobachten. Aber im Vergleich zu dem Pressling aus C<sub>4</sub>mimCl fallen die Ballstrukturen kleiner und die Schichten aus den Prismen feiner aus. Dies führt zu einer geringeren Porosität als beim Pressling aus C<sub>4</sub>mimCl.

Nach dem Pressen des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver zum  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pressling kann im Querschnitt keine bevorzugte Orientierung der hexagonalen Prismen der Agglomerate beobachtet werden.

### 3.2.3 Charakterisierung der Partikel aus $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$

Aus der Reaktion des SSP in  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$  sind in den REM-Bildern nur Agglomerate in Form von Ballstrukturen zu beobachten (Abb. 3.16: **a – c**). Diese wirken verwachsener als die Ballstruktur-Agglomerate aus den ILs  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$ . Die einzelnen hexagonalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Prismen wirken dicker als die Prismen aus den beiden ILs. Die Ballstruktur-Agglomerate sind hauptsächlich in großen Anhäufungen zu sehen, wobei die einzelnen Ballstrukturen eine Größe von 0,9 – 1,2  $\mu\text{m}$  aufweisen und die verwachsenen Agglomerate eine Größe von 3  $\mu\text{m}$ .



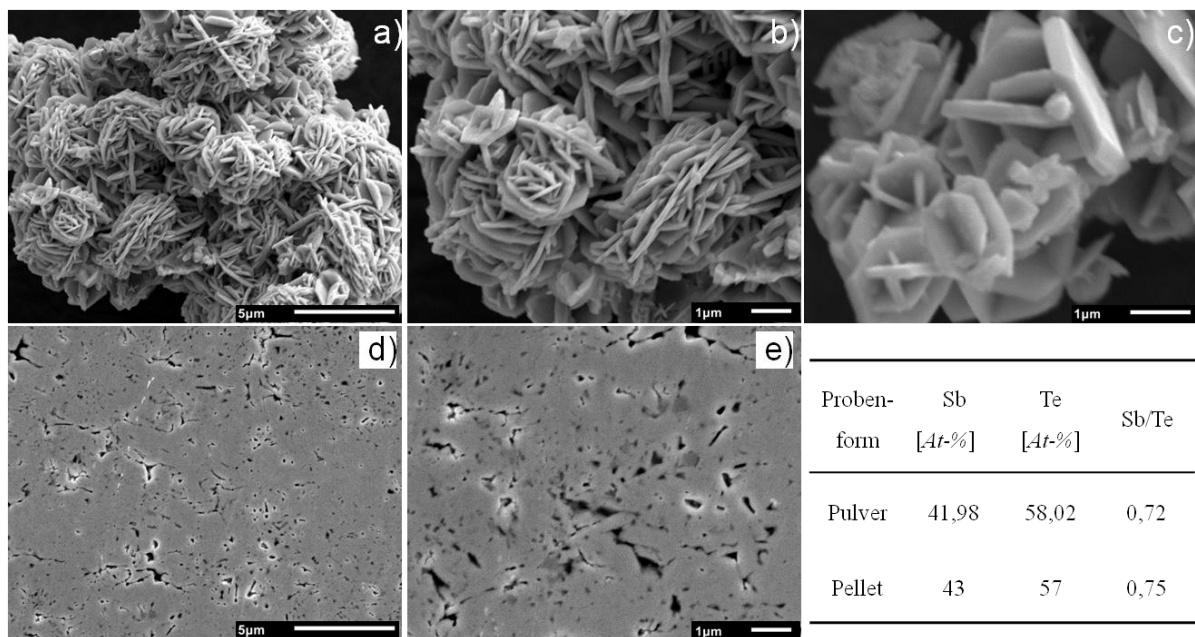
**Abb. 3.16:** REM-Bilder von dem Pulver und den Querschnitten des gepressten Presslings von  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ . **a, d** wurden bei 5K-, **b, e** bei 10K- und **c** bei 20K-facher Vergrößerung aufgenommen. EDX-Messungen des Pulvers und Pressling in At-%.

Die EDX-Analysen des Pulvers zeigten eine Verteilung der Elemente Sb/Te von 42,28 At-% / 58,86 At-%. Dies entspricht in etwa einer Abweichung von 1,71 At-% (ideal: 40 At-% / 60 At-%) von der elementaren Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Die Abweichung deutet, wie bei den beiden zuvor diskutierten Pulvern aus  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$ , ebenfalls auf einen Tellurdefizit des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Gitters hin und führt wahrscheinlich ebenso einen Sb-*antisite* Defekt mit sich.<sup>[116]</sup> Anschließende EDX-Messungen am Pressling, nach den Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften, zeigen, dass sich das Sb/Te-

Verhältnis nicht signifikant geändert hat und deutet auf keine Veränderung des stöchiometrischen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Gitters hin. In Abb. 3.16 **d – e** sind in der Mikrostruktur aus den Querschnitten die verwachsenen Ballstrukturen wieder zu erkennen, die bereits in der Morphologie des Pulvers aus Abb. 3.16 **a – c** festgestellt wurde. In den REM-Bildern sind die Ballstrukturen mit ihren Prismen zu erkennen, die zu relativ großen Poren führen. Im Vergleich zu den Presslingen aus  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  fallen die erhaltenen Ballstrukturen und die Poren größer aus. Dies führt zu einer inhomogenen Porengrößen-Verteilung. Auch in diesem Pressling kann keine bevorzugte Orientierung der hexagonalen Prismen in den Agglomeraten beobachtet werden, die während des Kaltpressens des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslings hätte entstehen können.

#### 3.2.4 Charakterisierung der Partikel aus $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$

Auf den REM-Bildern aus der Reaktion des SSP in  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  sind die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Prismen zu definierten Ballstrukturen agglomeriert, die eine Größe von  $0,4 – 3 \mu\text{m}$  aufweisen (Abb. 3.17 **a – c**). Zu den runden Agglomeraten sind vereinzelt ovoide Ballstrukturen (siehe Abb. 3.17 rechts unten) zu sehen, die entlang einer Achse des Agglomerates schichtweise aus den  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Prismen aufgebaut sind. Diese Ballstrukturen sind hauptsächlich als große verwachsene Anhäufungen zu beobachten. In den REM-Bildern sind keine isolierten Agglomerate zu erkennen.



**Abb. 3.17:** REM-Bilder von dem Pulver und den Querschnitten des gepressten Presslinge von  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$ . **a, d** wurden bei 5K-, **b, e** bei 10K- und **c** bei 20K-facher Vergrößerung aufgenommen. EDX-Messungen des Pulvers und Pressling in At-%.

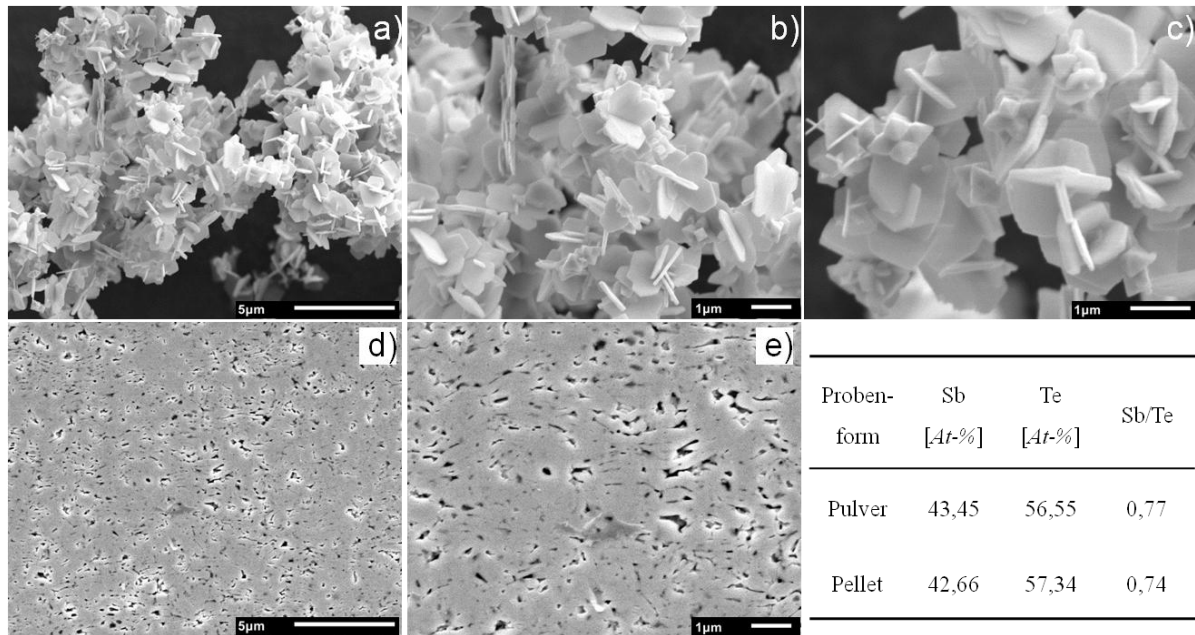


Anhand von EDX-Messungen der Partikel wurde eine Elementverteilung Sb/Te von 41,98 At-% / 58,02 At-% festgestellt. Dies entspricht mit einer Abweichung von ca. 1,98 At-% (ideal: 40 At-% / 60 At-%) der elementaren Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Die Abweichung könnte wiederum ebenfalls auf ein tellurdefizitäres  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Gitter hinweisen, woraus gleichermaßen ein Sb-*antisite* Defekt resultiert, der einer Sb Dotierung gleich kommt. EDX-Messungen des Presslings, die nach den Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften durchgeführt wurden, zeigen, dass sich das Sb/Te-Verhältnis nicht signifikant geändert hat. Dies deutet darauf hin, dass das Pressen des Pulvers zum Pressling zu keiner Veränderung des stöchiometrischen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Gitters geführt hat. In der Mikrostruktur der Querschnitte (Abb. 3.17 **d – e**) sind die Ballstruktur-Agglomerate (Abb. 3.17 **a – c**) des Pulver zu erkennen.

In den REM-Bildern **d** und **e** sind die Ballstrukturen mit ihren Prismen nicht zu erkennen, was vermutlich an den schichtartigen Ballstruktur-Agglomeraten liegt. Diese werden beim Pressen zum Pressling anscheinend so komprimiert, sodass sie keine erkennbaren Ballstrukturen in der Mikrostruktur hinterlassen, wie es bei den Presslingen aus  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  der Fall ist. Im Vergleich zu den Presslingen aus  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  fallen die erhaltenen Ballstrukturen und die Poren daher größer aus. Dies führt zu einer inhomogenen Porengrößen-Verteilung. Auch in diesem Pressling kann keine bevorzugte Orientierung der hexagonalen Prismen in den Agglomeraten beobachtet werden, die während des Pressen zum Pressling des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver hätten entstehen können. In der Mikrostruktur aus den Querschnitten ist die Morphologie aus dem Pulver kaum wieder zu erkennen. Wo in den Querschnitten der Presslinge aus den Reaktionen in  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  noch die Ballstrukturen zu beobachten sind, sind in Abb. 3.17 **d – e** nur relativ große Poren zu erkennen, was zu einer relativ hohen Porosität der Presslinge führt.

### 3.2.5 Charakterisierung der Partikel aus $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$

Die REM-Bilder aus der Reaktion des SSP in  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  zeigen die typischen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Prismen (Abb. 3.18: **a – c**). Diese agglomerieren in 0,8 – 1  $\mu\text{m}$  großen Kartenhausstrukturen. Die liegen hauptsächlich als große verwachsene Anhäufungen der Kartenhausstruktur-Agglomerate vor, jedoch sind in den REM-Bildern ebenfalls vereinzelt isolierte Agglomerate zu beobachten.



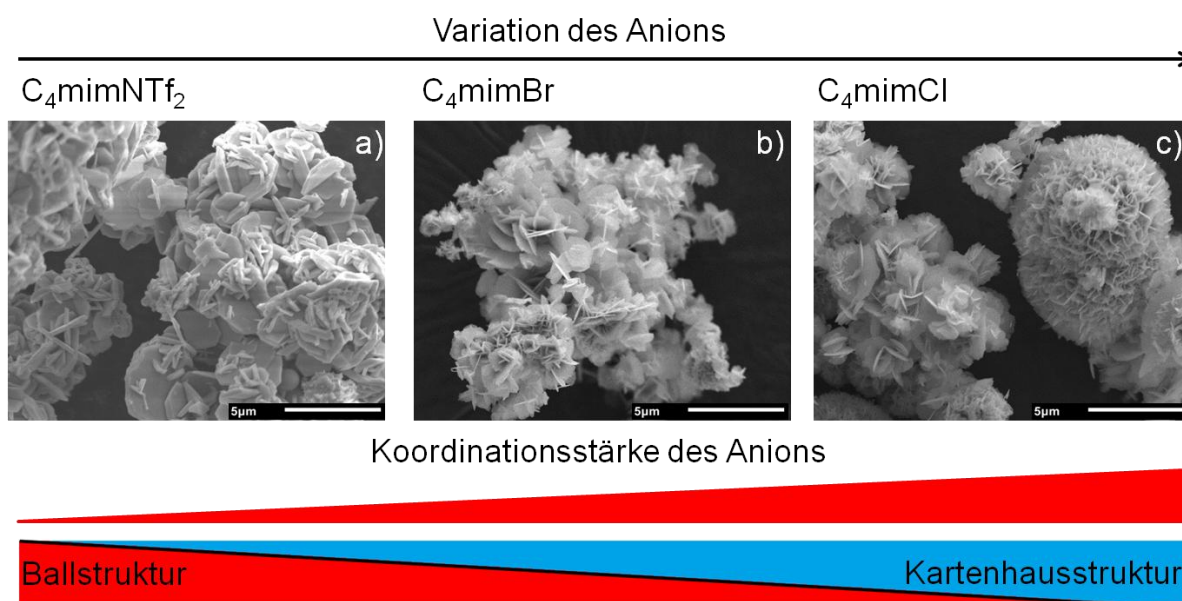
**Abb. 3.18:** REM-Bilder von dem Pulver und den Querschnitten des gepressten Presslinge von  $P_{66614}NTf_2$ . **a, d** wurden bei 5K-, **b, e** bei 10K- und **c** bei 20K-facher Vergrößerung aufgenommen. EDX-Messungen des Pulvers und Pressling in At-%.

Die EDX-Messung des Pulvers zeigt eine Verteilung der Elemente von Sb/Te von 43,45 At-% / 56,55 At-%, welche um ca. 3,45 At-% von der elementaren Zusammensetzung der Verbindung  $Sb_2Te_3$  abweicht. Dieses Pulver weist die größte Abweichung der fünf Pulver auf. Daher besitzt dieses Pulver demzufolge das größte Tellurdefizit im  $Sb_2Te_3$ -Gitter. Anschließend EDX-Messungen am Pressling, nach den Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften, zeigen, dass sich das Sb/Te-Verhältnis nicht signifikant während der Messungen ändert. In der Mikrostruktur der Querschnitte ist die Morphologie aus dem Pulver wieder zu erkennen. Dies ist anhand der Kartenhausstrukturen aus Abb. 3.18 **a – c** im Vergleich zu den REM-Bildern aus Abb. 3.18 **d – e** zu sehen. Dort haben sich die Prismen der Kartenhausstruktur beim Pressen zu Schichten geformt. Dies führt zu einer relativ hohen Porosität mit homogen verteilten verhältnismäßig kleinen Poren. Auch in diesem Pressling kann keine bevorzugte Orientierung der hexagonalen Prismen in den Agglomeraten beobachtet werden, die während des Kaltpressens des  $Sb_2Te_3$ -Pressling hätte entstehen können.<sup>[117]</sup>

### 3.2.6 Erkenntnisse aus der Charakterisierung der Partikel

Anhand der Beobachtungen und Ergebnisse aus der Versuchsdurchführung, lassen sich folgende Aussagen aufstellen:

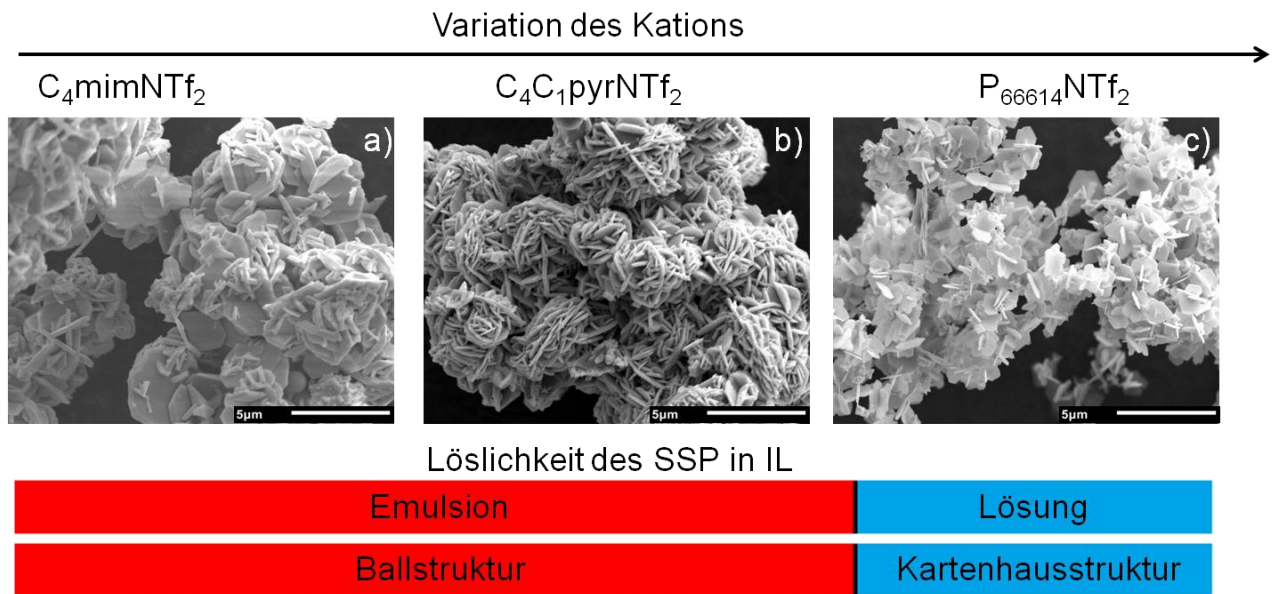
Die Morphologie der Partikel-Agglomerate kann gezielt durch eine Variation des Anions gesteuert werden. Mit abnehmender Koordinationsstärke des Anions bilden sich vermehrt Ballstrukturen aus und mit zunehmender Koordinationsstärke bevorzugt Kartenhausstrukturen. Diese Struktur wird vermutlich aufgrund der Kanten/Flächen-Anordnung bevorzugt ausgebildet, wenn die Partikelkeime, aufgrund der Größe des Anions genügend Raum zur Bildung der Kartenhausstrukturen haben. Liegt ein sterisch anspruchsvolles und koordinationsschwächeres Anion vor wie das  $\text{NTf}_2^-$ -Anion, bleiben die Partikelkeime vermutlich mizellenartig eingeschlossen und agglomerieren häufiger zur Ballstruktur.<sup>[117],[67],[66],[118]</sup>



**Abb. 3.19:** Allgemeines Schema zum Einfluss des IL-Anions auf das Verhalten der Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel bei 5K-facher Vergrößerung.

Nimmt der aliphatische Anteil und der sterische Anspruch des Kations der IL zu, wird die Löslichkeit des SSP in der IL erhöht. Ist der SSP in der IL gelöst, so ist vermutlich gewährleistet, dass die Partikelkeime ausreichend Platz haben. Dies begünstigt für die hexagonalen Prismen das Wachstum der voluminöseren Kartenhausstruktur. Ergibt die Reaktionsmischung der IL und SSP eine Emulsion, werden die Emulsion-Tropfen vermutlich von den Kationen  $\text{C}_4\text{mim}^+$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}^+$  und dem sterisch anspruchsvollen Anion  $\text{NTf}_2^-$

mizellenartig eingeschlossen. Dies führt vermehrt zur Bildung der Morphologie der Ballstrukturen.<sup>[96],[117],[118],[119],[120]</sup>

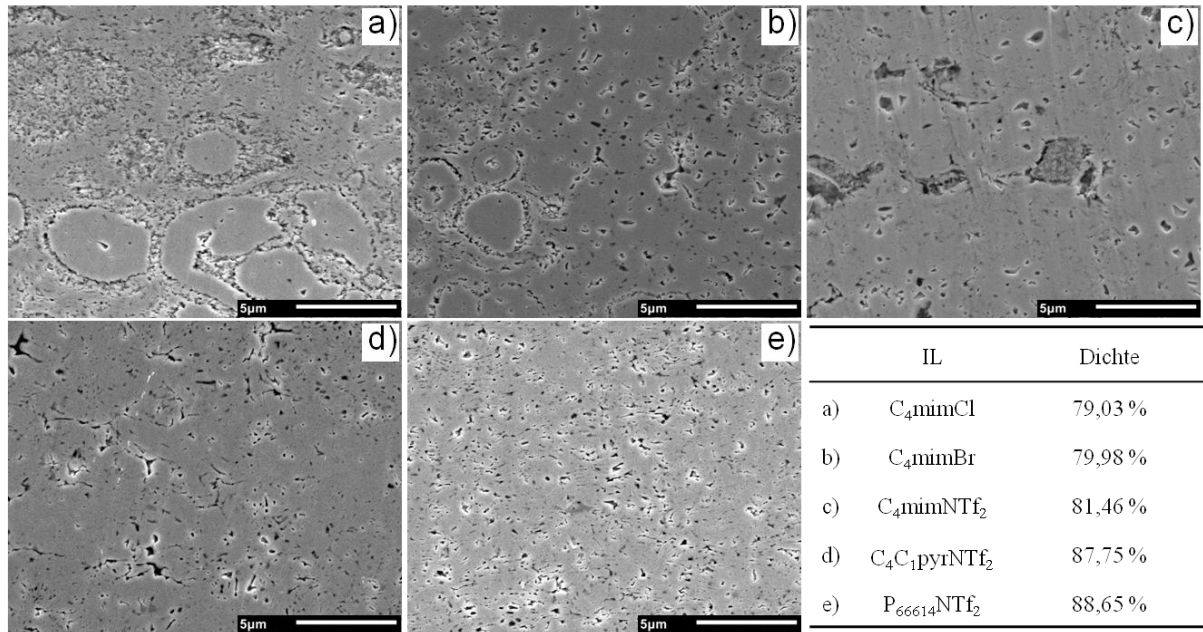


**Abb. 3.20:** Allgemeines Schema zum Einfluss der Löslichkeit des SSP in der IL und dessen Einfluss auf die Morphologie der  $Sb_2Te_3$ -Partikel.

#### 3.2.7 Bestimmung und Charakterisierung der thermoelektrischen Kenndaten

Die  $Sb_2Te_3$ -Pulver wurden für 30 min mit einem Druck von 815 MPa kaltgepresst. Anschließend wurde der erhaltene Pressling bei 300 °C für 1 h im Vakuum bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar getempert. Alle Transporteigenschaften wurden in Pressrichtung des Presslings gemessen.

Die Dichte der im Vakuum gesinterten Presslinge beträgt 79,03 – 88,65 % im Vergleich zu der theoretischen Dichte vom Bulk- $Sb_2Te_3$  ( $6,5 \text{ g/cm}^3$ ). In den Querschnitten der gepressten Presslinge sind in der Mikrostruktur die einzelnen Agglomerat-Strukturen der Pulver wieder zu finden bzw. ergeben sich die erhaltenen Mikrostrukturen aus der Morphologie der Agglomerate der einzelnen Pulver (Abb. 3.21).



**Abb. 3.21:** REM-Bilder der Querschnitte von den kaltgepressten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Presslingen in 5K-facher Vergrößerung und deren ermittelte Dichte angegeben in %. Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> synthetisiert in den ILs C<sub>4</sub>mimCl, C<sub>4</sub>mimBr, C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrNTf<sub>2</sub> und P<sub>66614</sub>NTf<sub>2</sub> in der Synthese-Mikrowelle bei 170 °C für 5 min.

So sind in **a**, **b** und **c** die erhaltenen Ballstrukturen aus den Pulvern wieder zu erkennen. In **c** sind die Ballstrukturen anhand der wenigen und nicht scharf definierten Poren nicht so deutlich zu erkennen, wie in **a** und **b**. Die Ballstrukturen von dem Pulver aus C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrNTf<sub>2</sub> sind in der Mikrostruktur nicht wieder zu finden, was anhand des Aufbaus der Agglomerate plausibel erscheint. In diesen Ballstrukturen sind die Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Prismen schichtweise angeordnet, sodass diese im gepressten Pressling wie die Schichten erscheinen, sowie das bei dem Pressling aus P<sub>66614</sub>NTf<sub>2</sub> (**e**) der Fall ist.

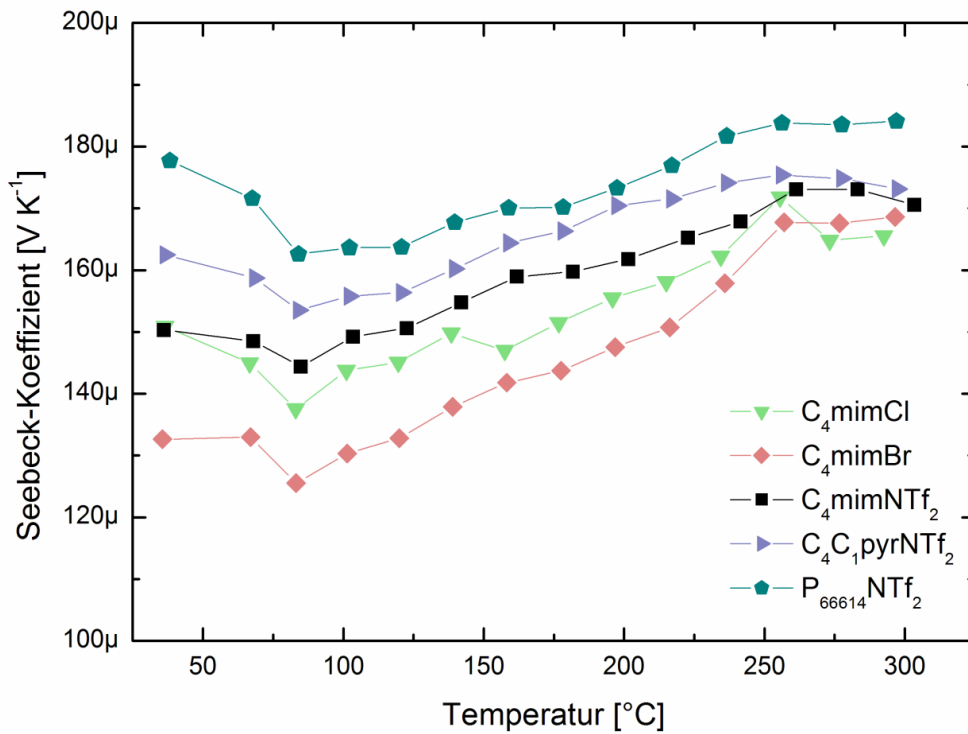
**Tabelle 3.2:** Zusammenstellung der thermoelektrischen Eigenschaften der kaltgepressten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>- Presslinge synthetisiert in den ILs; C<sub>4</sub>mimCl, C<sub>4</sub>mimBr, C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrNTf<sub>2</sub> und P<sub>66614</sub>NTf<sub>2</sub> in der Synthese-Mikrowelle bei 170 °C für 5 min.

Proben-ID	IL	$zT_{\max}$	Seebeck Koeffizient [ $\mu V/K$ ]	Elektrische Leitfähigkeit [ $S/cm$ ]	Wärmeleitfähigkeit [ $W/m \cdot K$ ]	Dichte [%]
<b>I</b>	C <sub>4</sub> mimCl	0,36	125 – 168	127 – 290	0,56 – 0,72	79,03
<b>II</b>	C <sub>4</sub> mimBr	0,44	137 – 171	115 – 293	0,46 – 0,56	79,98
<b>III</b>	C <sub>4</sub> mimNTf <sub>2</sub>	0,44	144 – 173	202 – 396	0,82 – 1,10	81,46
<b>IV</b>	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrNTf <sub>2</sub>	0,62	154 – 175	296 – 447	0,88 – 0,95	87,75
<b>V</b>	P <sub>66614</sub> NTf <sub>2</sub>	0,57	163 – 184	224 – 386	0,86 – 0,97	88,65

Die Bildung der Schichtstruktur im Pressling bringt als Konsequenz eine höhere Dichte im Pressling mit sich, als wenn Ballstrukturen erhalten bleiben. Dies ist bei **d** und **e** aus den ILs

$P_{66614}NTf_2$  mit 88,65 % und  $C_4C_1pyrNTf_2$  mit 87,75 % zu beobachten und führt zu einer geringeren Porosität. Während die Dichte von **a** (79,03 %), **b** (79,98 %) und **c** (81,46 %) fast gleich ist. Die diffuseren Ballstrukturen aus den Pulvern **a** - **c** führen zu einer höheren Porosität als die geordneten Ballstrukturen aus **d** und die Kartenhausstruktur aus **e**.

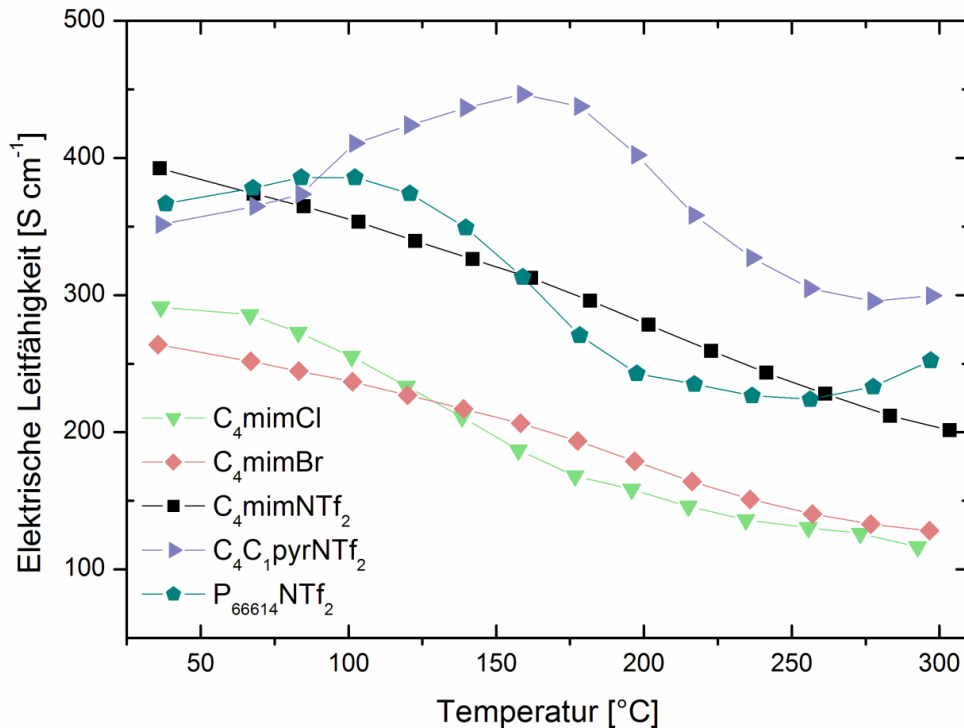
Die Seebeck-Koeffizienten aller fünf Presslinge liegen in derselben Größenordnung und betragen 125 – 184  $\mu V/K$  und sind somit bis zu 14  $\mu V/K$  größer als beim Vergleichsmaterial (*Schulz et al.*<sup>[96]</sup>). Dies spricht für eine höhere stöchiometrische Reinheit der erhaltenen  $Sb_2Te_3$ -Pulver als vom Vergleichsmaterial. Der Seebeck-Koeffizient ist der einzige Wert bezogen auf die thermoelektrischen Eigenschaften, der ausschließlich von der Materialchemie abhängig ist. Dies hat zur Folge, dass der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  unabhängig von der Größe und Form der erhaltenen Partikel sind und nur von der stöchiometrischen Reinheit des Materials abhängig ist.



**Abb. 3.22:** Zusammenstellung des gemessenen Seebeck-Koeffizienten aus den kaltgepressten  $Sb_2Te_3$ -Presslingen synthetisiert aus  $C_4mimCl$ ,  $C_4mimBr$ ,  $C_4mimNTf_2$ ,  $C_4C_1pyrNTf_2$  und  $P_{66614}NTf_2$ .

Die EDX-Messungen der vier Pulver aus den Reaktionen in  $C_4mimCl$ ,  $C_4mimBr$ ,  $C_4mimNTf_2$  und  $C_4C_1pyrNTf_2$  (EDX: Abb. 3.14, S. 31 - Abb. 3.17, S. 34) deuten auf einen geringen Tellurdefizit in dem Gitter hin. Dies könnte auf eine geringe *antisite*-Defektkonzentration hindeuten.<sup>[121]</sup> Die EDX-Analysen des Pulvers aus der Reaktion in  $P_{66614}NTf_2$  zeigen mit 3,45 At-% die höchste Abweichung von der Zusammensetzung des  $Sb_2Te_3$  (ideal: 40 At-% / 60 At-%). Jedoch liegen die Abweichungen der EDX-Messungen im Fehlerbereich der Analysemethoden, sodass eine geringe *Sb-antisite*-Defektkonzentration nicht außer Acht gelassen werden kann. Der Seebeck-Koeffizient beträgt 163 – 184  $\mu V/K$  und erreicht den höchsten Wert der fünf Pulver. Die erhaltenen hohen Seebeck-Koeffizienten resultieren aus der ausgeprägten Defektarmut des  $Sb_2Te_3$ -Gitters.  $Sb_2Te_3$  zeigt aufgrund der niedrigen Bildungsenergie von 0,35 eV eine ausgeprägte Neigung zur Ausbildung von *antisite*-Defekten, der Besetzung von Te-Plätzen durch Sb-Atome. Mit einem maßgeschneiderten SSP, der sich schon bei sehr niedrigen Temperaturen zersetzt, kann die *antisite*-Defektkonzentration allerdings möglichst klein gehalten und ein hoher Seebeck-Koeffizient ermöglicht werden.<sup>[116],[122],[114]</sup>

Die erhaltenen Messwerte für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wurden im Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C aufgenommen. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  liegt für die  $Sb_2Te_3$ -Presslinge **I** - **V** in einem Bereich zwischen 115 – 447 S/cm und deutet auf eine hohe Reinheit der  $Sb_2Te_3$ -Partikel hin und somit auf die Abwesenheit der IL auf der Partikeloberfläche. Das Vergleichsmaterial (*Schulz et al.*<sup>[96]</sup>), welches mit dem *capping agent* PVP synthetisiert wurde, weist zunächst eine elektrische Leitfähigkeit von 6 – 9 S/cm auf. Ein anschließendes thermisches Behandeln und erneutes Messen zeigt eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit (30 – 36 S/cm) und deutet auf ein Entfernen des *capping agent* von der Partikeloberfläche hin.



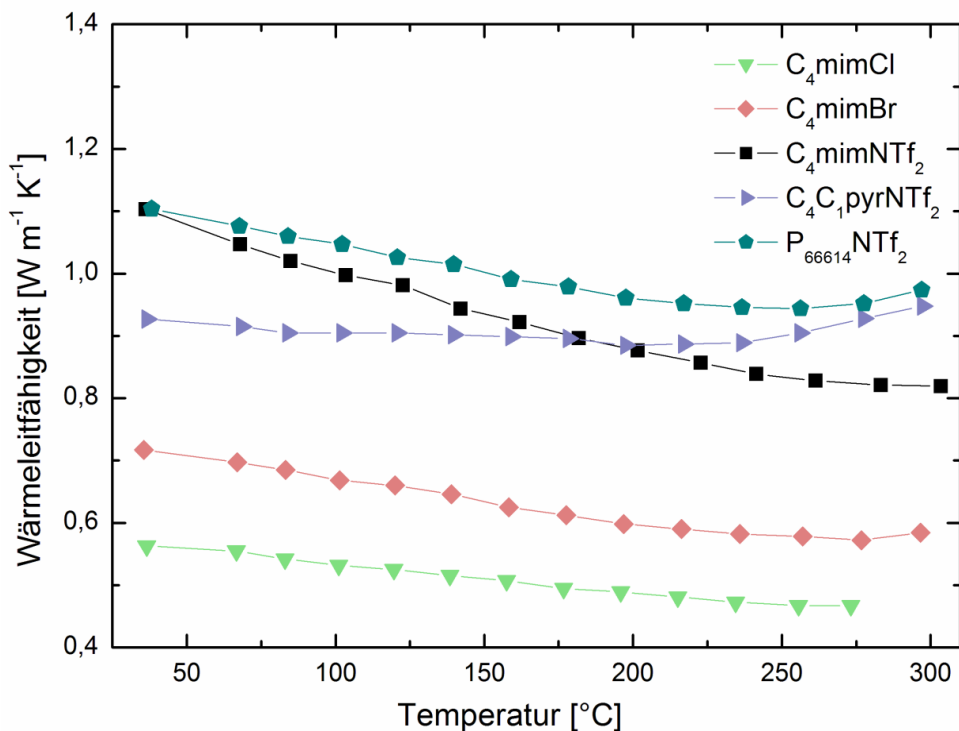
**Abb. 3.23:** Zusammenstellung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der kaltgepressten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Presslinge synthetisiert aus C<sub>4</sub>mimCl, C<sub>4</sub>mimBr, C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrNTf<sub>2</sub> und P<sub>66614</sub>NTf<sub>2</sub>.

Die elektrische Leitfähigkeit von Pressling **IV** ist mit 447 S/cm am höchsten unter den fünf Proben. Dies ist vermutlich auf die ausgeprägten Kontakte der Nanopartikel untereinander zurückzuführen. Die vermehrte Anzahl der Kontakte würde die Beweglichkeit der elektrischen Ladungsträger begünstigen, wie es an der elektrischen Leitfähigkeit von Pressling **IV** zu beobachten ist. Die Schichten in der Mikrostruktur führen zu einer höheren Kontaktfläche unter den Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Prismen in **I** und **II** und erzielen eine elektrische Leitfähigkeit von 224 – 386 S/cm. Die Proben **I** – **II** erreichen eine elektrische Leitfähigkeit von 115 – 293 S/cm und deuten auf den negativen Einfluss der erhaltenen Ballstrukturen in der Mikrostruktur hin, im Vergleich zu den Proben **IV** – **V** mit Schichten in der Mikrostruktur. In Probe **III** wird dagegen die elektrische Leitfähigkeit mit 202 – 396 S/cm nicht negativ durch die unregelmäßig erhaltenen Ballstrukturen in der Mikrostruktur beeinflusst.

Der Einfluss der Mikrostruktur kann auch an der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  beobachtet werden. Je komprimierter das Pulver als Pressling vorliegt, desto ungehinderter kann der Phononen-Transport im Material ablaufen und somit für eine höhere Wärmeleitfähigkeit sorgen. In den Proben **III** – **V** ist diese mit 0,82 – 1,1 W/m·K am höchsten. Hingegen zeigt sich, dass die Wärmeleitfähigkeit sowohl von der Dichte als auch von der erhaltenen Mikrostruktur



abhängig ist. In den Proben **I** – **II** wird eine Wärmeleitfähigkeit von 0,46 – 0,72 W/m·K erreicht. Die Ballstrukturen sorgen für eine hohe Zahl von Schnittflächen der kontaktierenden Ballstruktur-Agglomerate und dies reduziert vermutlich den Phononen-Transport. Durch eine höhere Dichte im Pressling werden weniger große Poren gebildet, die den Wärmetransport begünstigen. Eine geringe Anzahl von größeren Poren führt dazu, dass sich weniger Luft in diesen befinden kann, was den Wärmetransport negativ beeinflussen könnte. Anscheinend reichen aber die erhaltenen Ballstruktur-Agglomerate in der Mikrostruktur der Probe **III** nicht aus, um die Wärmeleitfähigkeit nachhaltig zu senken. Es wäre zu erwarten, dass die Wärmeleitfähigkeit mit der Dichte der Presslinge korreliert und mit zunehmender Porosität und abnehmender Dichte folglich die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  abnehmen müsste. Dies ist in Probe **III** jedoch nicht der Fall und zeigt auch den Einfluss der Mikrostruktur der Presslinge auf die Wärmeleitfähigkeit, wie das in den Proben **IV** und **V** der Fall ist. In den Proben **IV** und **V** nimmt die Wärmeleitfähigkeit hingegen wie erwartet, mit steigender Dichte aufgrund der hohen Zahl der Schnittflächen der geschichteten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Prismen in der Mikrostruktur zu.

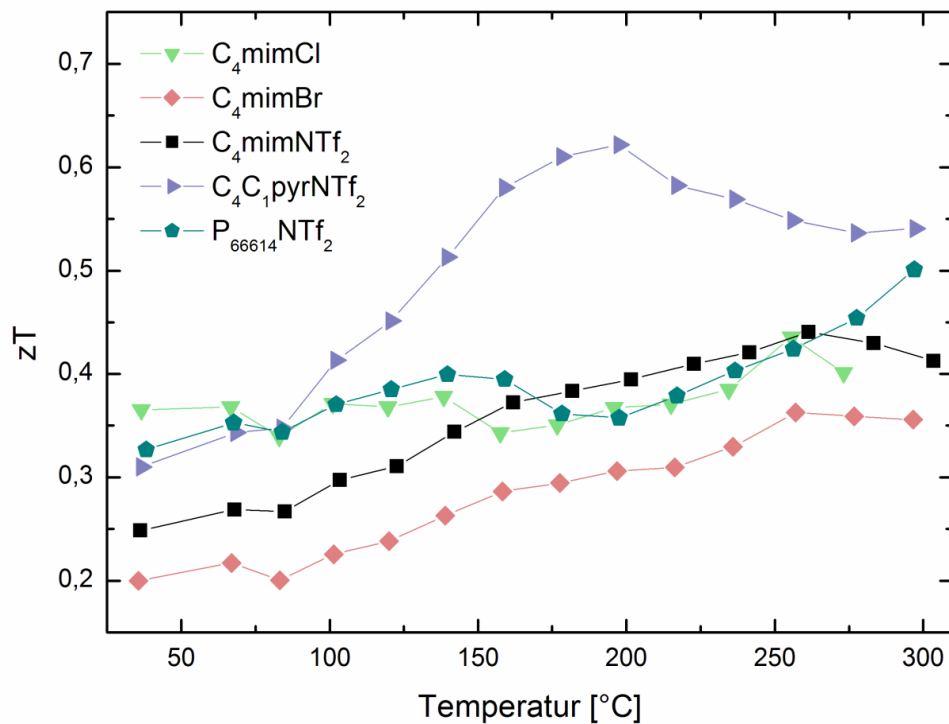


**Abb. 3.24:** Zusammenstellung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit der kaltgepressten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge synthetisiert aus  $\text{C}_4\text{mimCl}$ ,  $\text{C}_4\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  und  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$ .

Anschließende Untersuchungen zur gezielten Modifikation der Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver werden im weiteren Verlauf aufgeführt und diskutiert.

#### 3.2.8 Zusammenfassung und Fazit

Die zuvor dargestellten Ergebnisse zeigen den Einfluss der Beschaffenheit der Mikrostruktur im Pressling auf die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit. Die Mikrostruktur kann wiederum durch die Morphologie der Pulver eingestellt werden. Alle fünf Proben zeigen einen relativ hohen Seebeck-Koeffizienten und demonstrieren, dass die Syntheseroute mit dem SSP erfolgsversprechend ist.<sup>[91],[95],[96]</sup> Der berechnete zT-Wert liegt für das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  aus der IL  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  (Probe **V**) und bei einer Temperatur von 200 °C bei einem Wert von 0,63. Für die Probe **IV** wird bei 296 °C ein zT-Wert von 0,5 berechnet und für die Probe **III** bei einer Temperatur von 260 °C ein zT-Wert von 0,44.



**Abb. 3.25:** Zusammenstellung des berechneten *figure-of-merit* zT aus den kaltgepressten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslingen synthetisiert in  $\text{C}_4\text{mimCl}$ ,  $\text{C}_4\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  und  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$ .

Die Proben **III** – **V** zeigen die gegenseitige Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit und dessen Einfluss auf den zT-Wert. Die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit resultiert vermutlich aus der hohen Reinheit der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikeloberfläche und der relativ hohen Dichte. Auch ist die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit ein Hinweis auf die Reinheit des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers, die durch den Einsatz von ILs als Reaktionsmedium erreicht wird. Die Proben **I** und **II** zeigen den positiven Einfluss der Dichte und der Prägung der Mikrostruktur im Pressling auf die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit. Eine relativ hohe Porosität führt zu einer verminderten Wärmeleitfähigkeit und zu einer geringeren

Anzahl an Agglomerat-Kontaktflächen im Pressling. Dies wird durch eine höhere Anzahl an erhaltenen Ballstruktur-Agglomeraten im Pressling erreicht, was wiederum zu einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit führt, da der Elektronentransport durch das Material gestört wird.<sup>[95],[116],[122]</sup>

### 3.3 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> aus der Synthese-Mikrowelle und der Thermolyse im Ölbad

In dem vorherigen Kapitel wurde anhand der erreichten Seebeck-Koeffizienten gezeigt, dass stöchiometrisch hochdefiniertes Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> aus dem SSP (Et<sub>2</sub>Sb)<sub>2</sub>Te in unterschiedlichen ILs erhalten werden konnte. Hier bei diente die IL nicht nur als *capping agent*, sondern auch als Reaktionsmedium, das bei der anschließenden Aufarbeitung leicht von der Partikeloberfläche zu entfernen ist. Dies ist oft bei Reaktionen in herkömmlichen Reaktionsmedien mit zusätzlichen *capping agents* nicht der Fall.<sup>[99],[96]</sup>

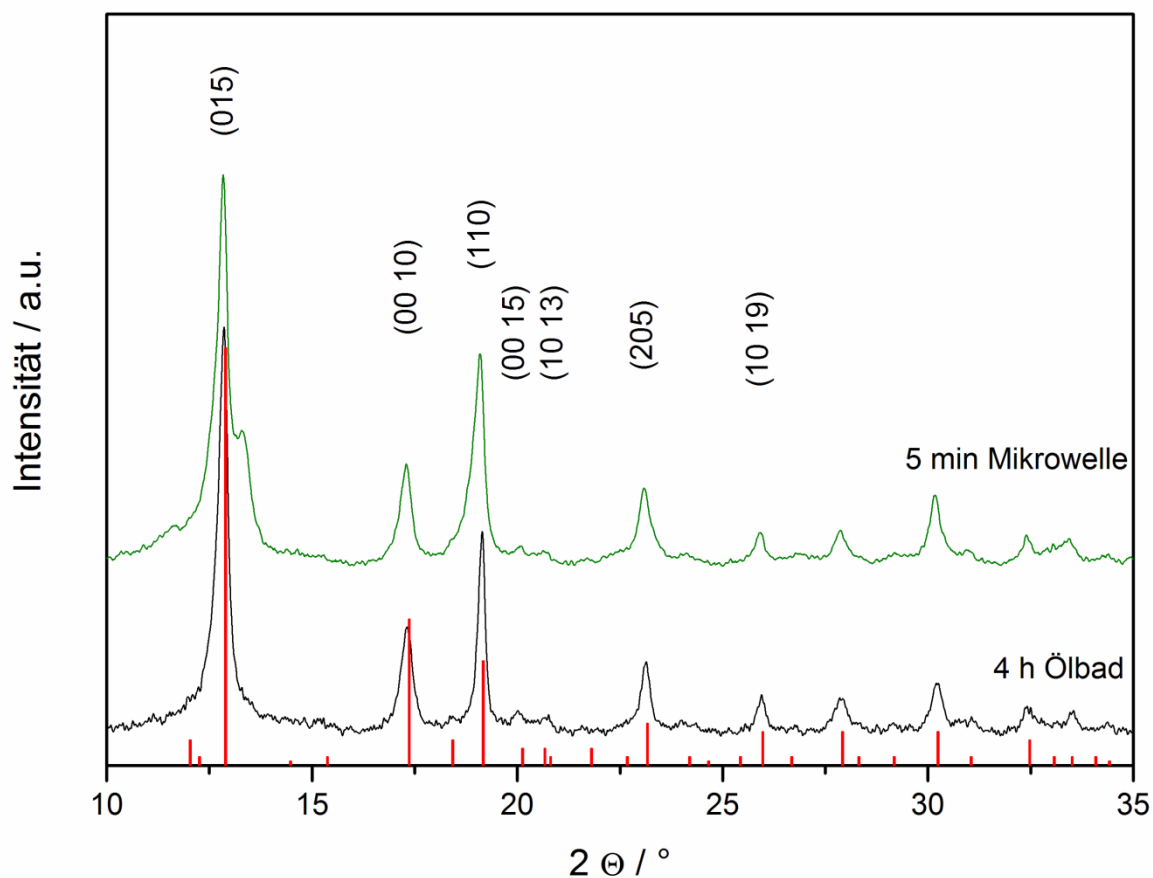
Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Reaktionszeit in einer Synthese-Mikrowelle, im Vergleich zu der herkömmlichen Thermolyse von Schulz *et al.*<sup>[96]</sup>, signifikant reduziert werden konnte. Daher stellte sich die Frage, wie vielversprechend die thermische Zersetzung des SSP in einer IL ist. Sind die aus den herkömmlichen Thermolysen hergestellten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Pulver vergleichbar in ihren thermoelektrischen Eigenschaften mit den Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Pulvern aus der Synthese-Mikrowelle in ILs als Reaktionsmedium?

#### 3.3.1 Charakterisierung der Partikel aus der IL; C<sub>4</sub>mimBr

Die Reaktionen wurden in einem konventionellen Ölbad mit einer IL als Reaktionsmedium durchgeführt, um eventuelle Vorteile oder Nachteile in einer Synthese-Mikrowelle festzustellen. Anhand von Vorversuchen wurde eine Reaktionszeit von 4 h im Ölbad ermittelt. Diese Reaktionszeit erzielte ebenso wie eine Reaktionszeit von 5 min in der Synthese-Mikrowelle eine Ausbeute von ca. 85 %. Die Presslinge wurden aus den erhaltenen Pulvern aus den Reaktionen in C<sub>4</sub>mimBr gepresst.<sup>[91]</sup> Die Reinheit der Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Partikel und deren Oberfläche wurde mithilfe von IR- und EDX-Messungen untersucht (Abb. 8.19, S. 120 - Abb. 8.21, S. 121). Jedoch wurden in dem EDX-Spektrum keine Bromid-Signale beobachtet und in dem IR-Spektrum wurden keine Schwingungen des Imidazoliums registriert, was mit hoher Sicherheit die Abwesenheit der IL im Pulver und auf der Partikeloberfläche belegt.

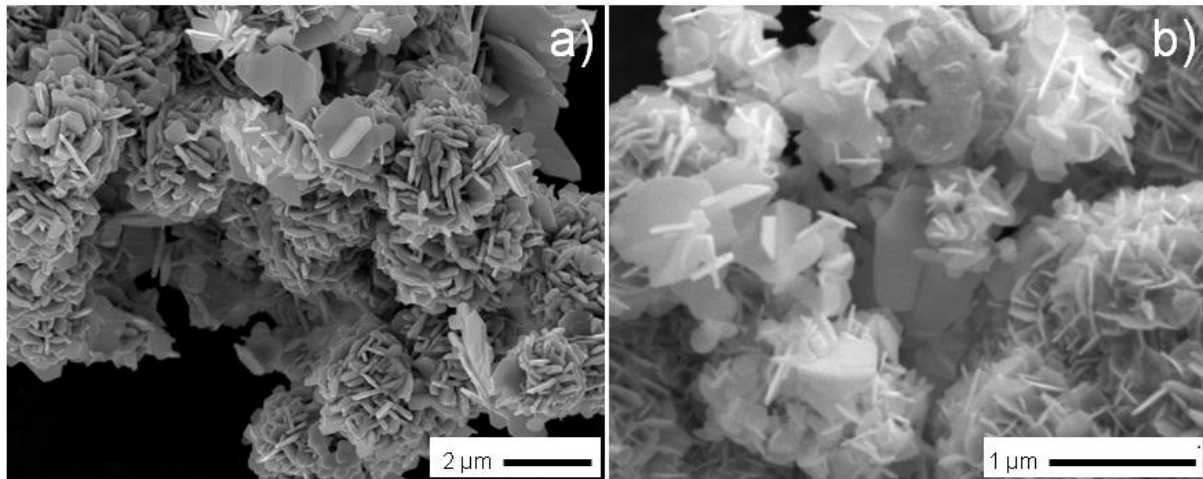
Die PXRD-Diffraktogramme der erhaltenen Pulver aus den Reaktionen in C<sub>4</sub>mimBr (siehe Abb. 3.26) zeigen phasenreines Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, das sowohl über den Syntheseweg in der Synthese-Mikrowelle (Probe I) als auch in einem konventionellen Ölbad (Probe II) synthetisiert wurde (rot. PDF [015-874]). In dem Pulver aus C<sub>4</sub>mimBr ist wiederholt der Reflex bei 13,36° zu

beobachten, der wiederum nicht zugeordnet werden konnte und mit keiner erdenklichen fremden Phase übereinstimmt.



**Abb. 3.26:** PXRD-Aufnahmen der erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus der Synthese-Mikrowelle (Probe I) mit Reaktionszeiten bei 5 min und 4 h Reaktionszeit im Ölbad (Probe II). Ref.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : PDF [015-874].

Die REM-Bilder von Probe I und Probe II (Abb. 3.27) zeigen die hexagonalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -typischen Prismen. Beide Pulver agglomerieren in Ballstrukturen und Kartenhausstrukturen, wobei die Ballstrukturen häufiger in Probe I als in Probe II zu beobachten sind. Diese agglomerieren in  $0,8 - 2 \mu\text{m}$  großen Ballstrukturen. Vereinzelt sind in beiden Pulvern  $1 - 4 \mu\text{m}$  große Kartenhausstrukturen zu erkennen mit bis zu  $500 \text{ nm}$  großen hexagonalen Prismen.

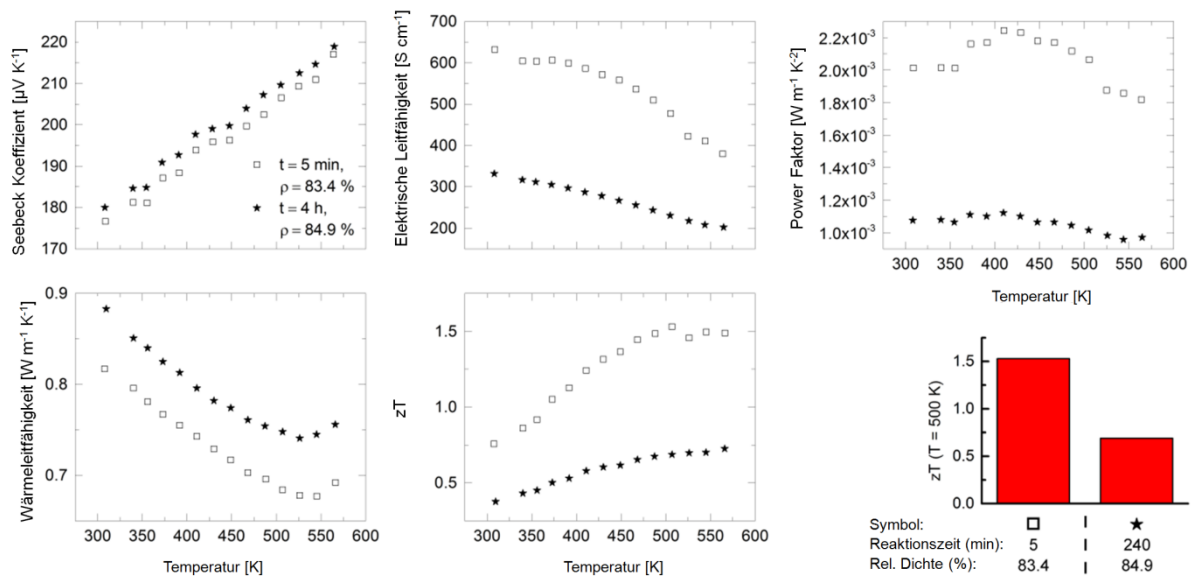


**Abb. 3.27:** REM-Bilder von den  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikeln aus  $\text{C}_4\text{minBr}$  mit Ballstruktur- und Kartenhausstruktur-Agglomeraten **a**, aus der Mikrowelle bei 5 min Reaktionszeit (20K-fache Vergrößerung) **b**, und aus dem Ölbad bei 4 h Reaktionszeit (18K-fache Vergrößerung) mit einigen Ballstruktur-Agglomeraten.

In den REM-Bildern von den Querschnitten der gepressten Presslinge sind in den Mikrostrukturen, die einzelnen Agglomerat-Strukturen aus den Pulvern wiederzufinden. Die erhaltenen charakteristischen Mikrostrukturen resultieren aus der Morphologie der Agglomerat-Strukturen der einzelnen Pulver. So sind in Abb. 3.29 **a** und **b** die einzelnen Ballstrukturen in den Mikrostrukturen wieder zu finden, die bereits in den REM-Bildern der Pulver festgestellt wurden. In der Mikrostruktur in **a** sind mehr Ballstrukturen zu beobachten als in **b**. Die Kartenhausstrukturen bilden in den Presslingen Schichten aus, die in **b** feiner erscheinen als in **a**.

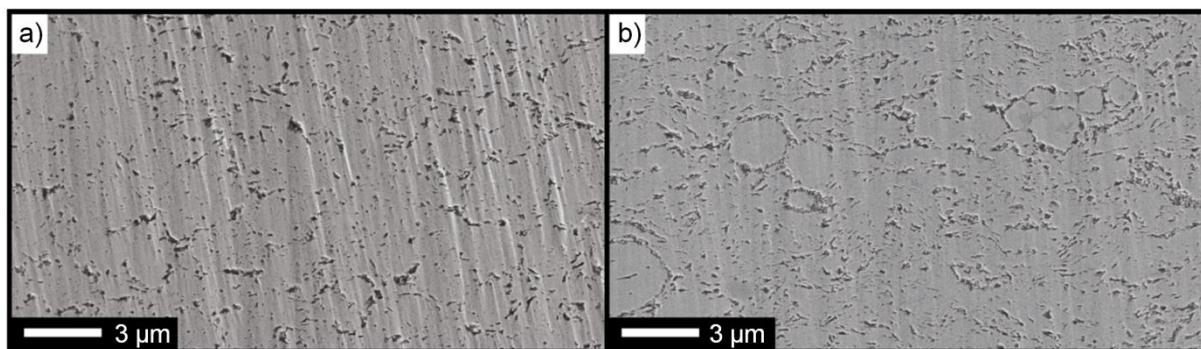
### 3.3.2 Bestimmung und Charakterisierung der thermoelektrischen Kenndaten

Die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver wurden für 30 min mit einem Druck von 815 MPa kaltgepresst. Anschließend wurde der erhaltene Pressling bei 300 °C für 1 h im Vakuum bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar getempert. Alle Transporteigenschaften wurden in Pressrichtung der Presslinge gemessen. Die thermoelektrischen Transporteigenschaften von dem Pulver aus der Reaktion in der Synthese-Mikrowelle (Probe **I**) und aus einem herkömmlichen Heißmedium (Probe **II**) werden in Abb. 3.28 graphisch dargestellt.



**Abb. 3.28:** Zusammenstellung und Charakterisierung der thermoelektrischen Eigenschaften zweier kaltgepresster Presslinge aus den ILs;  $\text{C}_4\text{mimBr}$ . Die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver wurden nach 5 min in der Synthese-Mikrowelle (□) und nach 4 h im Ölbad (★) bei 170 °C erhalten.

Die beiden Presslinge weisen ungefähr dieselbe Dichte auf. Der Pressling von Probe **I** verfügt über eine Dichte von 83,4 % und von Probe **II** über eine Dichte von 84,9 %. Die geringfügig höhere Dichte des Presslings von Probe **II** (siehe Abb. 3.28, **b**) ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Prismen dünner und filigraner als die Hexagone in Probe **I** sind und sich daher stärker komprimieren lassen.



**Abb. 3.29:** REM-Bilder des Querschnitts der kaltgepressten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge aus  $\text{C}_4\text{mimBr}$  **a**, aus der Synthese-Mikrowelle bei 5 min Reaktionszeit mit vielen Ballstruktur-Agglomeraten **b**, und aus dem Ölbad bei 4 h Reaktionszeit.

Beide  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver weisen im Vergleich zu dem einkristallinen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Referenzmaterial einen exzellenten Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  auf (siehe Abb. 3.30). Für die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver liegt er bei RT bei ca.  $180 \mu\text{V/K}$  und für das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Referenzmaterial bei ca.  $80 - 90 \mu\text{V/K}$ .<sup>[116]</sup> Dies auf das stöchiometrisch wohldefinierte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver (Probe **I**) ist zurück zu führen, das eine marginal niedrigere Konzentration von *antisite* Defekten ausweist. Die Entstehung der *antisite* Defekte ist schwer zu vermeiden, da es sich dabei um einen intrinsischen Effekt im  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristallwachstum handelt.<sup>[123],[124],[125]</sup>

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wurde im Temperaturbereich von 300 K bis 600 K gemessen und beträgt für Probe **I**  $385 - 630 \text{ S/cm}$  und für Probe **II**  $210 - 325 \text{ S/cm}$ . Die Ladungsträgerkonzentration der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge wurde mithilfe von Hall-Messungen bestimmt und liegt für beide Proben zwischen  $4 \cdot 10^{19}$  und  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , was der Ladungsträgerkonzentration des einkristallinen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Materials ( $10^{20} - 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[126]</sup>) nahe kommt.<sup>[127]</sup> Es ist ein Einfluss von der Reaktionszeit auf die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  zu erkennen, da mit steigender Reaktionszeit die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  abnimmt. Vermutlich führt eine steigende Reaktionszeit zu größeren Verunreinigungen des Materials mit Sauerstoff aus der Umgebung (Oxidation) oder mit Kohlenstoff aus der Zersetzung des Nebenproduktes  $\text{SbEt}_3$ . Dies ist auch an der Ladungsträgerbeweglichkeit zu erkennen. Diese beträgt für Probe **II**  $42 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  und während für Probe **I**  $130 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  gemessen wurde. Ein hoher Power-Faktor von  $> 2 \cdot 10^{-3} \text{ W/m}\cdot\text{K}^2$  ist die Konsequenz aus einem gutem Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  für die Probe aus der Synthese-Mikrowelle.

**Tabelle 3.3:** Zusammenstellung der thermoelektrischen Eigenschaften der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus den Reaktionen in der Synthese-Mikrowelle (Probe **I**) und dem Ölbad (Probe **II**).

Probe	$zT_{\text{max}}$	Dichte [%]	Seebeck-Koeffizient [ $\mu\text{V/K}$ ]	Elektrische Leitfähigkeit [ $\text{S/cm}$ ]	Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ]
<b>I</b>	1,5	83,4	176 – 217	385 – 630	0,68 – 0,82
<b>II</b>	0,7	84,9	180 – 219	210 – 325	0,75 – 0,88

Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  wurde in einem Temperaturbereich von 300 K bis 600 K gemessen und beträgt für Probe **I**  $0,66 - 0,82 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  und für Probe **II**  $0,75 - 0,88 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Die beiden Presslinge zeigen bei der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  unerwartet einen gegensätzlichen Trend zur elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ . Die kürzere Reaktionszeit in der Synthese-Mikrowelle führt im



Vergleich zur Reaktion im Ölbad nicht nur zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit sondern auch zu einer geringen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ . Vermutlich ist dies auf die unterschiedliche Größe und Dicke der Partikel und der daraus resultierenden Agglomerate zurückzuführen, die in den Mikrostrukturen der in REM-Bilder von den Querschnitten der kaltgepressten Presslinge zu beobachten sind. Vermutlich ist der gute elektronische Transport eine Folge der vielen Kontakte der Prismen innerhalb der Ballstrukturen, während die daraus resultierende große Zahl an Schnittflächen der kontaktierenden Ballstruktur-Agglomerate den Phononen-Transport reduziert. Außerdem kann die unterschiedliche Dichte der Presslinge einen Einfluss auf die thermoelektrischen Kenngrößen erzeugen, da mit einer steigenden Zahl an Ballstruktur-Agglomeraten die Porosität der Presslinge zunimmt und die Wärmeleitfähigkeit abnimmt.<sup>[128]</sup>

Der ermittelte *figure-of-merit*  $zT$  von Probe **I** liegt bei ca. 510 K bei  $zT \approx 1,5$  und Probe **II** erreicht bei ca. 565 K einen  $zT \approx 0,7$ . Diese hohen  $zT$ -Werte konnten durch eine gezielte Steuerung der drei spezifischen thermoelektrischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$ , Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ ) mithilfe der Nanostrukturierung des Materials erzielt werden.<sup>[83]</sup>

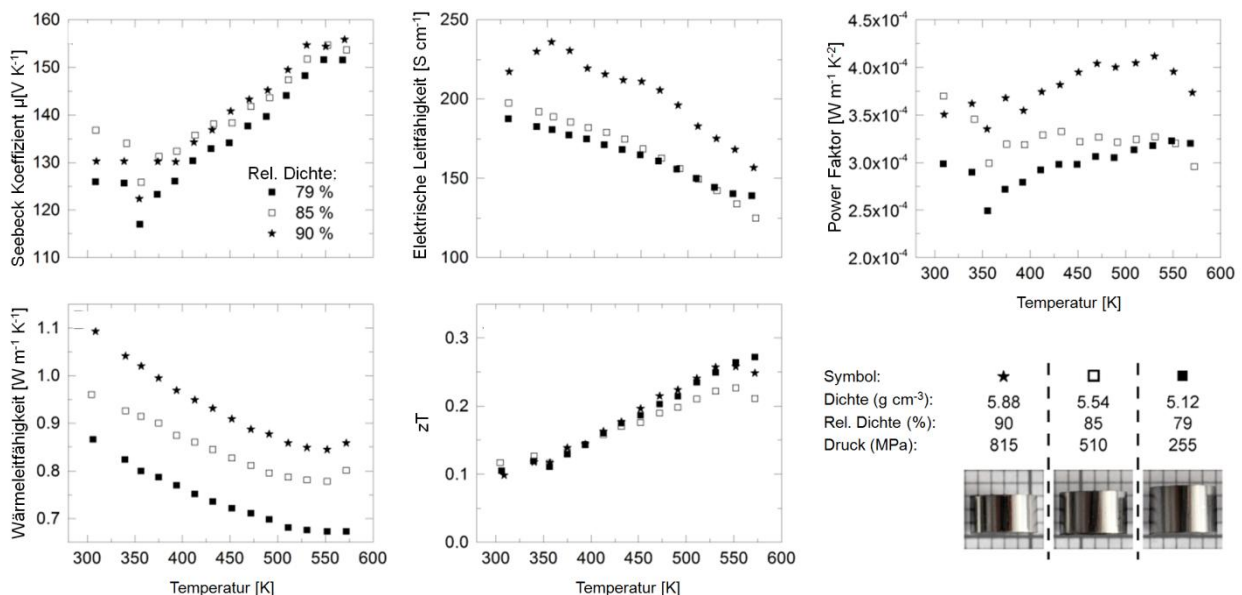
#### 3.3.3 Vergleich der Pulver aus SSP und kommerziellen Pulver

Um einen detaillierten Einblick auf den Einfluss der Porosität auf die beiden thermischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ ) zu verifizieren, wurden Versuche mit kommerziell erworbenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver von *Alfa Aesar* durchgeführt. Die Presslinge für diese Untersuchungen wurden mit unterschiedlichen Drücken beim Pressen behandelt und anschließend auf ihre elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und ihre Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  hin genauer untersucht.

Es wurden drei Presslinge mit unterschiedlichen Drücken beim Kaltpressen hergestellt, wobei Drücke von 815 (**A**), 510 (**B**) und 255 (**C**) MPa auf die jeweiligen Pulver für 30 min ausgeübt wurden. Anschließend wurden die Presslinge für 1 h bei 300 °C in einem Vakuum von 10 mbar erhitzt. Alle Transporteigenschaften wurden in Pressrichtung der Presslinge gemessen. Es wurde jeweils eine Dichte von 90 %, 85 % und 79 %, ausgehend von der theoretischen Dichte für die drei Presslinge erreicht. Die thermoelektrischen

Transporteigenschaften der drei erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge werden in Abb. 3.31 graphisch dargestellt.

Die EDX-Analysen des kommerziellen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers zeigen eine Verteilung der Elemente Sb/Te von 40 At-% / 60 At-% und weißt die ideale Zusammensetzung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf. Die Seebeck-Koeffizienten der drei Presslinge beträgt 115 – 155  $\mu\text{V/K}$  und ist ca. 40 % geringer als der Seebeck-Koeffizienten der beiden Presslinge (Probe **I** und **II**) die aus dem SSP synthetisiert wurden. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist der Grund hierfür, dass im Ausgangsmaterial schon eine größere *antisite*-Defektkonzentration vorliegt, die den Seebeck-Koeffizienten negativ beeinflusst. Dies spricht auch wieder dafür, dass der SSP geeigneter erscheint, um stöchiometrisch hochdefiniertes  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver zu synthetisieren.



**Abb. 3.31:** Zusammenstellung und Charakterisierung der thermoelektrischen Eigenschaften drei kaltgepressten Presslinge mit unterschiedlichen Dichten aus kommerziellen erworbenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver.

Die elektrischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  liegen für die drei  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge aus dem kommerziell erworbenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver zwischen 120 – 230  $\text{S/cm}$ . Anhand der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  der drei Presslinge kann gefolgert werden, dass Verunreinigungen diese enorm stören und kleiner werden lassen, was auch bei dem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus der Reaktion im Ölbad (Probe **II**) beobachtet wurde. Dies hat demzufolge einen gravierenden Einfluss auf den Power-Faktor und lässt diesen um eine Dimension kleiner ausfallen als beim  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus der Reaktion in der Synthese-Mikrowelle (Probe **I**).

Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  für Probe **A** beträgt 0,68 – 0,88 W/m·K, für die Probe **B** beträgt sie 0,8 – 0,98 W/m·K und für Probe **C** 0,88 – 1,09 W/m·K. Diese Werte zeigen eindeutig, wie die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  mit der Dichte des Presslings korreliert, da die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  mit zunehmender Porosität und abnehmender Dichte abnimmt.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wird für gewöhnlich ebenfalls von der Porosität der Mikrostruktur des elektrothermisch aktiven Materials beeinflusst. Jedoch wird dieser Effekt erst bei einer relativen Dichte von unter 85 % wirksam. Da die Dichte der Presslinge stark von der Anzahl, Größe und Dicke der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel und der daraus resultierenden Agglomerate abhängig ist, kann durch eine gezielte Einstellung diese Parameter dieser Effekt variabel manipuliert werden. Die aus dem kommerziellen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver hergestellten Presslinge zeigen einen maximalen  $zT$ -Wert von 0,3.

**Tabelle 3.4:** Zusammenstellung thermoelektrischen Eigenschaftendes kommerziell erworbenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers.

Probe	Druck [MPa]	$zT_{\max}$	Dichte [%]	Seebeck- Koeffizient [ $\mu\text{V/K}$ ]	Elektrische Leitfähigkeit [S/cm]	Wärmeleitfähigkeit [W/m·K]
<b>A</b>	255	0,26	79	115 – 150	130 – 180	0,68 – 0,88
<b>B</b>	510	0,21	85	125 – 152	125 – 195	0,8 – 0,96
<b>C</b>	815	0,25	90	130 – 155	155 – 235	0,88 – 1,09

### 3.3.4 Zusammenfassung und Fazit

Die gewonnenen Erkenntnisse und Resultate der erhaltenen thermoelektrischen Materialien, zeigen das große Potenzial dieser Synthese-Route. So zeigten *Snyder et al.* 2008, dass es möglich ist mit kommerziellen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  einen  $zT \approx 1$  ohne eine weitere Ausarbeitung der Ausgangsmaterialien und dem anschließenden Verarbeiten zum Pressling zu erreichen.<sup>[113]</sup> In einer Publikation von 2012 zeigten *Mehta et al.*, dass mithilfe von S-Dotierungen des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Materials, dieses einen  $zT \geq 1$  erhalten hatte.<sup>[114]</sup> Sun et al. zeigten 2013, dass es möglich ist mithilfe von *nano-strukturiertem* Material einen  $zT$ -Wert  $\approx 0,6$  erzielen<sup>[115]</sup> Die hier vorgestellte Synthese-Route ermöglicht mithilfe eines maßgeschneiderten Precursor die Synthese von *nano-strukturierten*  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mit einen  $zT$ -Wert  $\geq 1,5$  zu erreichen, und ohne weitere Co-Dotierungen.

Ausgehend von der Thermolyse des SSP ( $\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$ , erreicht der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pressling einen hohen  $zT$ -Wert. So wurde ein hochstöchiometrisches  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Material, das einen großen Seebeck-Koeffizient aufweist in IL synthetisiert. Durch das Anwenden des SSP kann eine geringe *antisite*-Defektkonzentration für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Gitter garantieren werden.

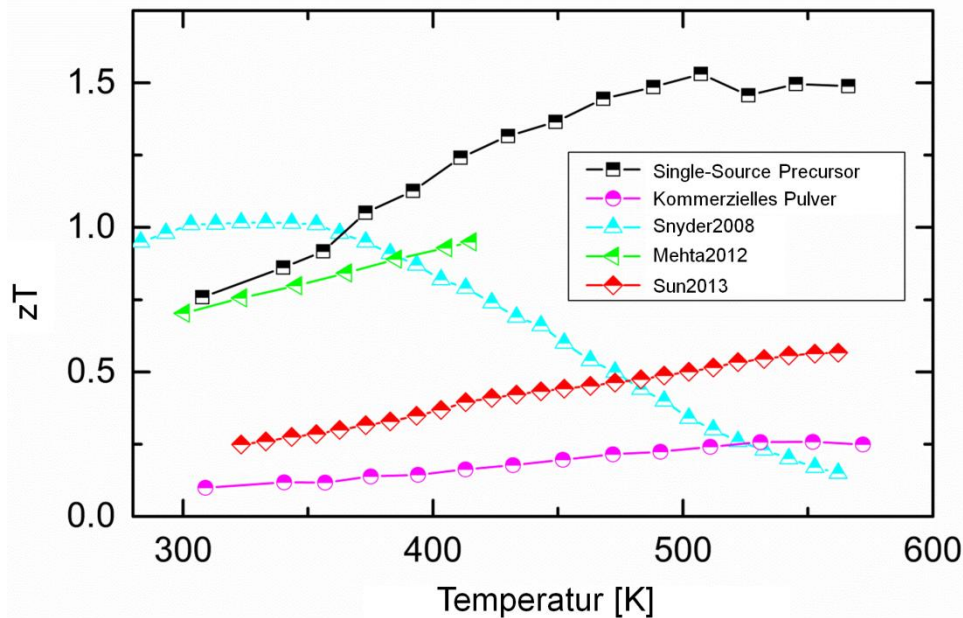


Abb. 3.32: Zusammenstellung von publizierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   $zT$ -Werten und kommerziell erworben  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver.

Die Thermolyse des SSP wird zudem in  $\text{C}_4\text{mimBr}$  als Reaktionsmedium und *capping agent* in einer Synthese-Mikrowelle mit geringen Reaktionszeiten durchgeführt. Dies ermöglicht nicht nur die Entfernung der IL von der Partikeloberfläche und hält die Wahrscheinlichkeit von Kontaminationen gering, was zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit führt. Die IL steuert zudem ebenfalls die Agglomerations-Strukturen, die Partikelgröße und die Dicke der Partikel, die in Abhängigkeit der Porosität des Presslings steht, die beim Verarbeiten mit dem richtigen Druck gezielt eingestellt werden kann. Dies hat wiederum einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit, da die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Prismen in den Ballstrukturen mit ihren vielen Schnittstellen untereinander den Phononen-Transport reduzieren.<sup>[91]</sup>

In der Synthese-Mikrowelle wurde in  $\text{C}_4\text{mimBr}$  ein  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver synthetisiert mit einem  $zT$ -Wert  $\approx 1,5$ . In einem konventionellen Heißmedium wurde ein  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver erhaltenen, dass einen  $zT$ -wert  $\approx 0,7$  erreicht. Diese hohen  $zT$ -Werte konnte durch eine gezielte Steuerung der drei spezifischen thermoelektrischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  und die elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ ) mithilfe der Nanostrukturierung des Materials erzielt werden.

### 3.4 Modifikation der Morphologie durch Variation der Kohlenstoffkettenlänge von Imidazolium-basierter ILs

Mit den ILs  $C_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 8$ ) wurden Untersuchungen zum Einflusses unterschiedlich langer Kohlenstoffketten des Imidazolium-Kations auf die gezielte Manipulation der Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel durchgeführt. Je größer der aliphatische Anteil der Alkylkette am Imidazolium wird, desto löslicher ist der SSP in der IL. Das hat zur Folge, dass die Partikelkeime nicht von der IL mizellenartig umschlossen werden und so in Kartenhausstrukturen und nicht in Ballstrukturen agglomerieren können. Mit Versuchen in den ILs  $C_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 8$ ) soll beobachtet werden, ab welcher Alkyl-Kettenlänge des Imidazolium sich der SSP in der IL löst die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel vermehrt zu Kartenhausstrukturen agglomerieren.

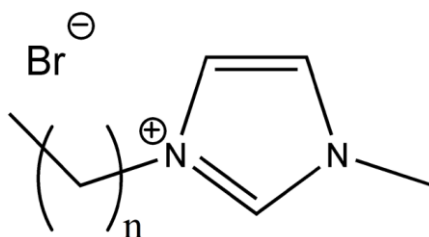
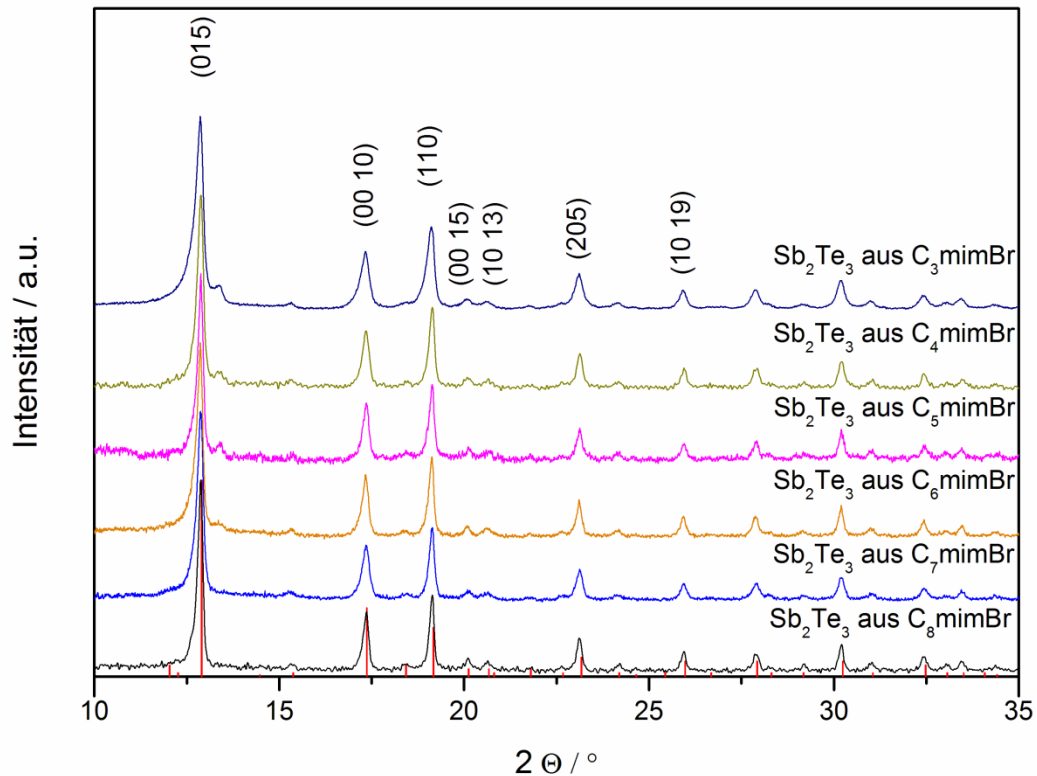


Abb. 3.33: Allgemeine Struktur der verwendeten Methylimidazolium-basierten Bromid ILs mit variierender Alkyl-Kettenlänge ( $n = 2 - 7$ ).

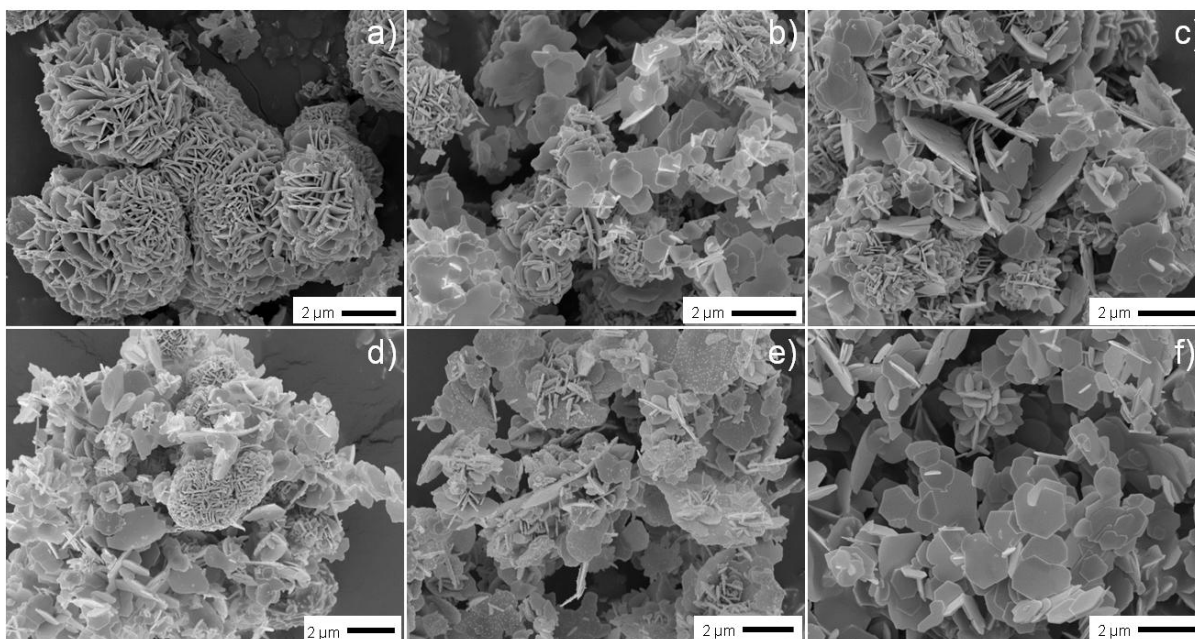
Hierfür wurden 0,4 mL ( $\approx 25,5$  mmol) des SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  bei RT zu 13,7 mmol der jeweiligen IL hinzugegeben und homogenisiert. Ausnahmen stellen die ILs  $\text{C}_3\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_4\text{mimBr}$  und  $\text{C}_5\text{mimBr}$  aufgrund ihres Schmelzpunktes. Bei diesen wurde der SSP bei  $90^\circ\text{C}$  in die Schmelze der jeweiligen IL hinzugegeben. Nach dem Homogenisieren des SSP mit den ILs  $C_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 6$ ) wurde eine orangefarbene Emulsion erhalten. Die Reaktionsmischungen mit den ILs  $C_x\text{mimBr}$  ( $x = 7 - 8$ ) und dem SSP ergaben gelbe Lösungen. Nach anschließender Reaktion des SSP in der Synthese-Mikrowelle und nach Aufreinigung der entstandenen Partikel wurden diese mittels PXRD und REM charakterisiert.



**Abb. 3.34:** PXRD-Aufnahmen der erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus den ILs  $\text{C}_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 8$ ). Ref.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (rot): PDF [015-874].

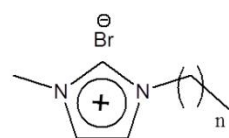
Durch einen Vergleich der sechs aufgenommenen PXRD der hergestellten Pulver mit der Referenz PDF [015-874], kann in alle diesen Proben  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nachgewiesen werden. Auch hier weisen die Reflexe der Netzebene (110) eine bevorzugte Wachstumsrichtung auf und die Netzebene (00 10) eine weniger bevorzugte Wachstumsrichtung. Bei den ILs  $\text{C}_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 6$ ) ist ein kleiner Reflex bei  $13,41^\circ$  zu beobachten, der nicht genauer verifiziert werden konnte. Dieser Reflex ist in diesem IL-System in Kombination mit dem Synthese-Mikrowellenprogramm bei ILs zu beobachten, bei denen der SSP eine Emulsion mit den jeweiligen ILs bildete.





**Abb. 3.35:** Einfluss der Kohlenstoff-Kettenlänge auf die Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Agglomerate. REM-Bilder der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus  $\text{C}_3\text{mimBr}$  (a),  $\text{C}_4\text{mimBr}$  (b),  $\text{C}_5\text{mimBr}$  (c),  $\text{C}_6\text{mimBr}$  (d),  $\text{C}_7\text{mimBr}$  (e),  $\text{C}_8\text{mimBr}$  (f).

Aus allen sechs ILs agglomerieren  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  typische hexagonale Prismen in Ballstrukturen. Die hexagonalen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Plättchen aus der Reaktion in  $\text{C}_3\text{mimBr}$  agglomerieren nur zu Ballstrukturen (Abb. 3.35. a), während die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Partikel aus den Reaktionen  $\text{C}_4\text{mimBr}$  (b),  $\text{C}_5\text{mimBr}$  (c),  $\text{C}_6\text{mimBr}$  (d) und  $\text{C}_7\text{mimBr}$  (e) zunehmend auch in Kartenhausstrukturen agglomerieren und weniger Ballstrukturen ausgebildet werden. In dem REM-Bild f aus der Reaktion in  $\text{C}_8\text{mimBr}$  sind nur noch  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Agglomerate in Kartenhausstrukturen zu erkennen.



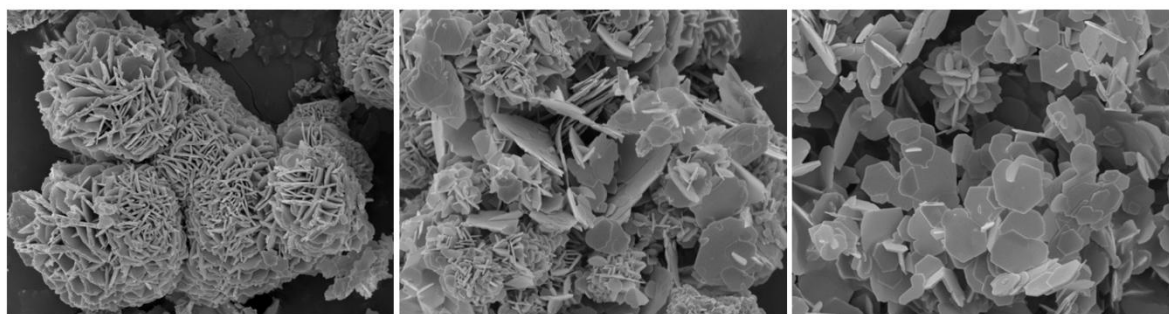
Variation der Kohlenstoff-Kettenlänge

n = 2 4 7

Löslichkeit des SSP in IL

Ballstruktur

Kartenhausstruktur



**3.36:** Allgemeines Schema zur Löslichkeit des SSP in der jeweiligen IL und dessen Einfluss auf die Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel.

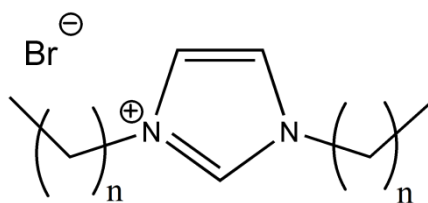
Die Beobachtungen aus der Versuchsdurchführung lassen darauf schließen, dass die IL  $C_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 6$ ) den SSP mizellenartig umschließt und somit die Morphologie der Ballstrukturen begünstigt.<sup>[67]</sup> Mit steigender Kohlenstoffkettenlänge löst sich der SSP jedoch zunehmend besser in der IL und begünstigt somit die Bildung der Kartenhausstrukturen.<sup>[66]</sup> Das gewährleistet wiederum die bevorzugte charakteristische hexagonale prismatische  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Form.<sup>[96],[118],[129]</sup>



### 3.4.1 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ aus symmetrischen Imidazolium-basierten ILs

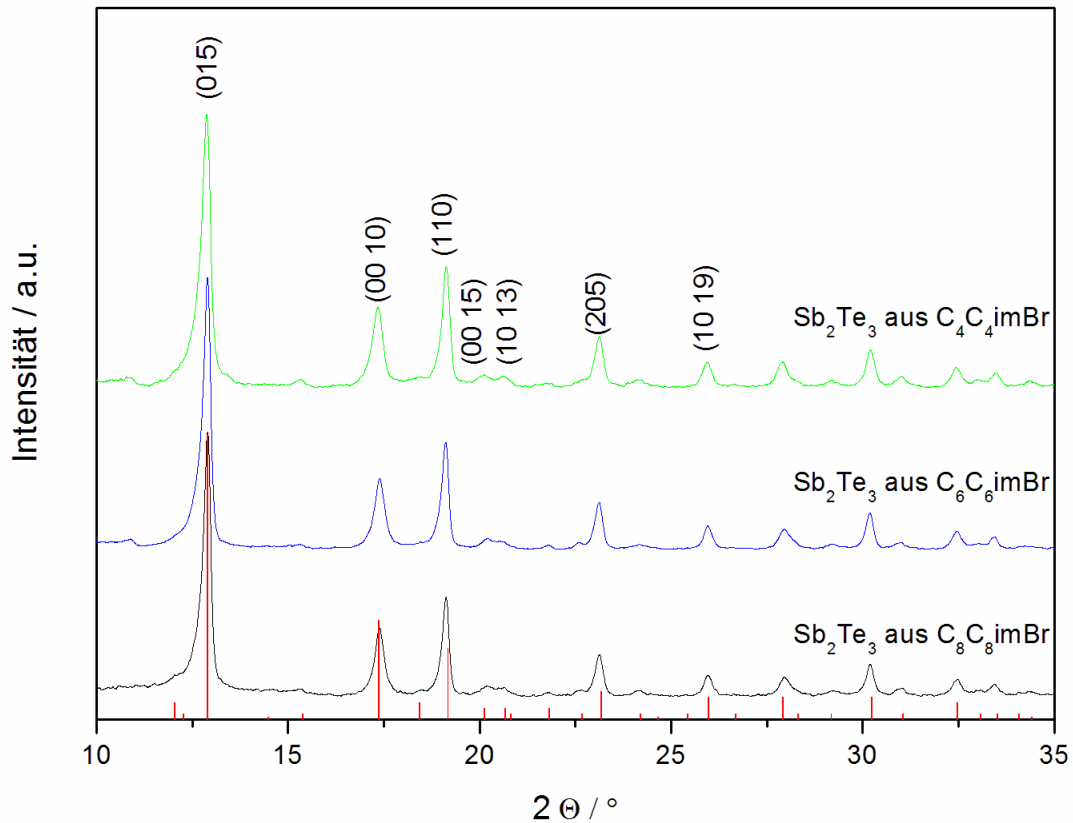
Mit den symmetrischen imidazolium-basierten ILs  $\text{C}_x\text{C}_x\text{imBr}$  ( $x = 4, 6, 8$ ) wurde der Einfluss langer Alkylketten ( $n = 3, 5, 7$ ) auf die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Partikelbildung und Morphologie sowie die daraus resultierenden thermoelektrischen Eigenschaften untersucht.

Ist der aliphatische Anteil der Alkylkette am Imidazolium groß genug, wird der SSP in der jeweiligen IL löslich. Dies hat zur Folge, dass die Partikelkeime nicht mizellenartig von der IL umschlossen werden und so in Kartenhausstrukturen und weniger in Ballstrukturen agglomerieren können. Mit Versuchen in den ILs  $\text{C}_x\text{mimBr}$  ( $x = 4, 6, 8$ ) soll beobachtet werden, ab welcher Alkyl-Kettenlänge des symmetrischen Imidazolium-Kations sich der SSP in der IL löst, um anschließend Aussagen treffen zu können, ab welcher Alkyl-Kettenlänge die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel vermehrt in Kartenhaus- und/oder Ballstrukturen agglomerieren.



**Abb. 3.37:** Allgemeine Struktur der verwendeten imidazolium-basierten Bromid ILs mit variierender Alkyl-Kettenlänge ( $n = 3, 5, 7$ ).

Hierfür wurden 0,4 mL des SSP  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  bei RT zu 10 mmol mit der jeweiligen IL hinzugegeben und homogenisiert. Nach dem Homogenisieren des SSP in den ILs  $\text{C}_6\text{C}_6\text{imBr}$  und  $\text{C}_8\text{C}_8\text{imBr}$  wurde eine klare Lösung erhalten, wohin mit  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  eine Emulsion erhalten wurde. Nach anschließender Reaktion des SSP in der Synthese-Mikrowelle und nach Aufreinigung der entstandenen Partikel wurden diese mittels PXRD-, REM-, EDX- und XPS-Messungen charakterisiert.

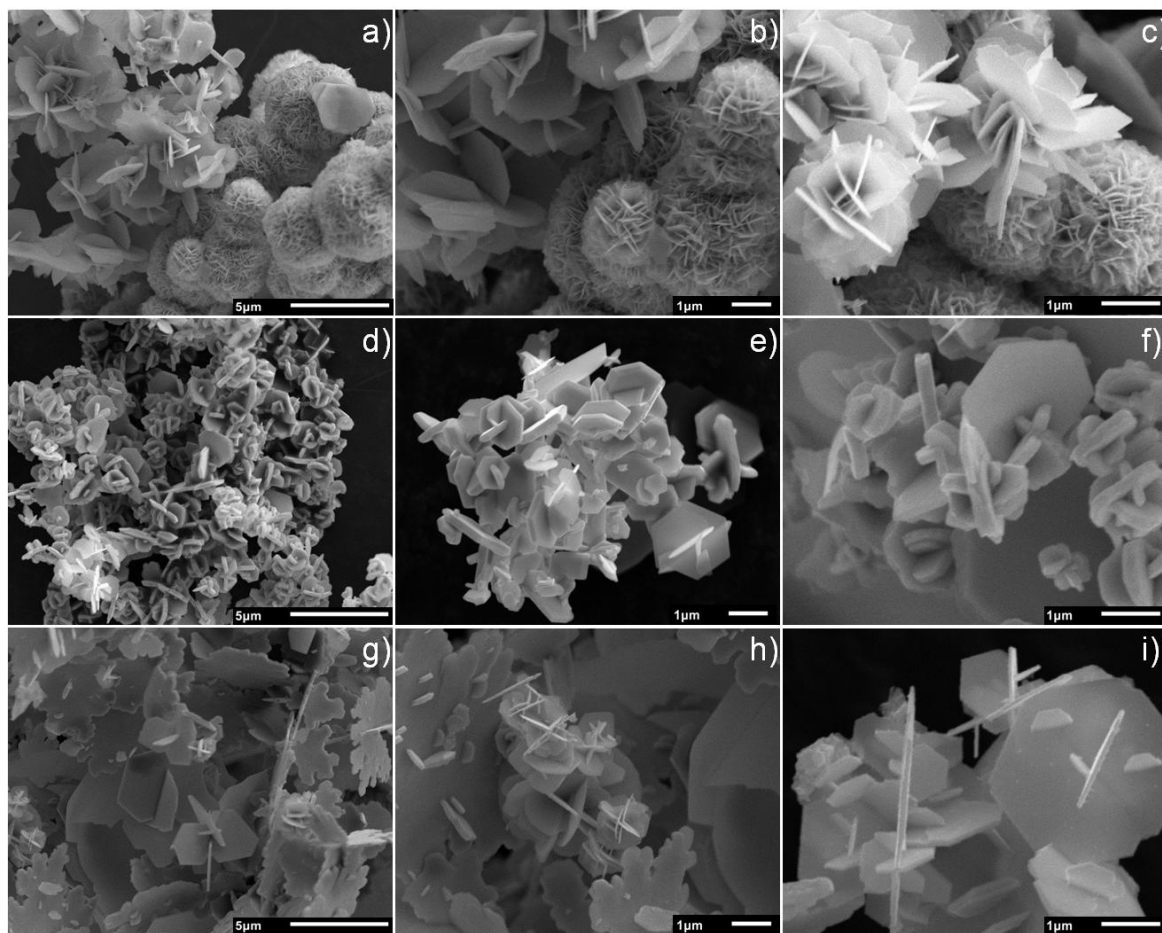


**Abb. 3.38:** PXR-D-Aufnahmen der erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus den ILs:  $\text{C}_x\text{C}_x\text{imBr}$  ( $x = 4, 6, 8$ ).

Ref.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (rot): PDF [015-874].

Ein Vergleich der drei PXR-D mit der Referenz PDF [015-874] bestätigt die Synthese von phasenreinem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel.

Die REM-Bilder der drei Proben zeigen die für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  charakteristischen hexagonalen Prismen. Die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel aus  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  agglomerieren in Ballstrukturen (Abb. 3.39: **a – c**) zwischen  $0,8 – 2 \mu\text{m}$ . Die Ballstrukturen weisen einen Durchmesser von ca.  $1,2 – 4 \mu\text{m}$  auf. In den ILs  $\text{C}_6\text{C}_6\text{imBr}$  und  $\text{C}_8\text{C}_8\text{imBr}$  agglomerieren die hexagonalen Prismen zu Kartenhausstrukturen. Die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Agglomerate aus der IL  $\text{C}_6\text{C}_6\text{imBr}$  sind zwischen  $0,5 – 1 \mu\text{m}$  groß (Abb. 3.39: **d – f**). Die Kartenhaus-Agglomerate aus der IL  $\text{C}_8\text{C}_8\text{imBr}$  sind bis zu  $5 \mu\text{m}$  groß (Abb. 3.39: **g – i**). Die einzelnen Fragmente der Agglomerate weisen eine Größe zwischen  $0,5 – 2 \mu\text{m}$  auf.



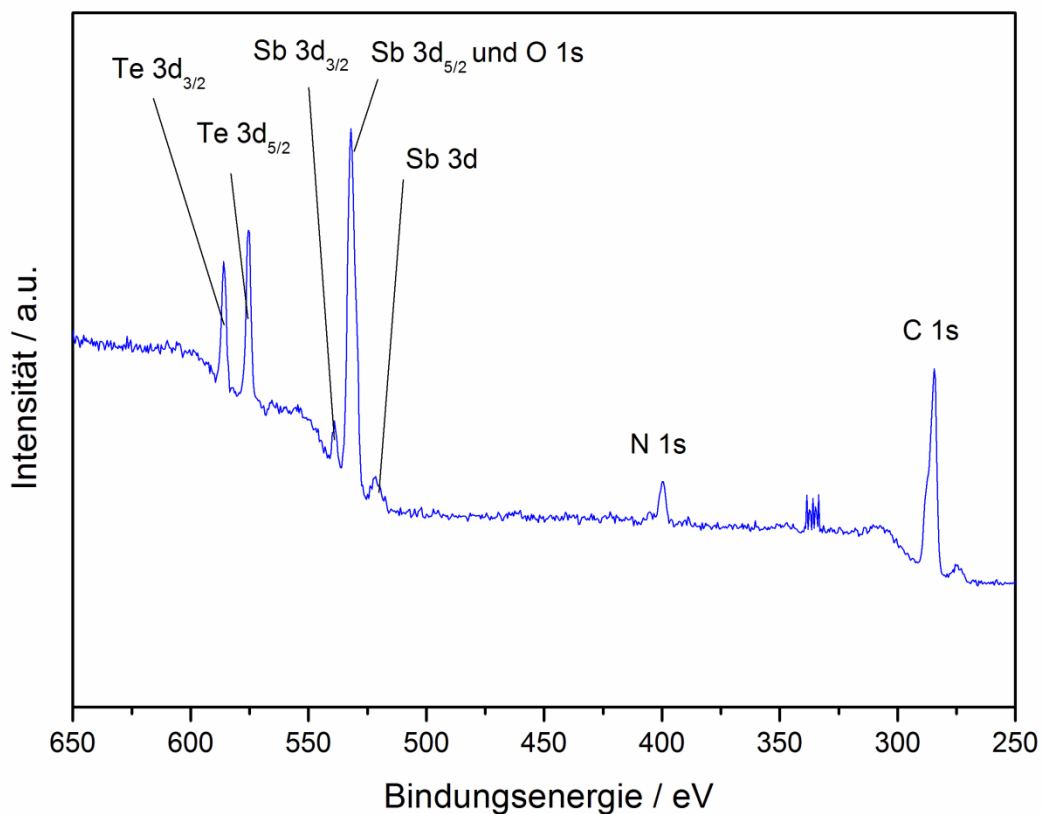
**Abb. 3.39:** REM-Bilder von Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> aus den ILs C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>imBr, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>imBr, C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>imBr (von oben nach unten) in 5K-, 10K-, 20K-facher Vergrößerung (von links nach rechts).

Die elementare Zusammensetzung der drei Pulver zeigt nach EDX-Messungen (Abb. 8.19, S. 120 - Abb. 8.21, S. 121) ein Verhältnis von Sb/Te von 0,73 – 0,76 At-% und unterscheidet sich kaum signifikant voneinander (siehe Tabelle 3.5). Die EDX-Analysen zeigen eine Abweichung von 2,35 – 3,04 At-% von der idealen Zusammensetzung von Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (ideal: 40 At%/ 60 At-%). Die Pulver entsprechen nach einem Abgleich der PXRD und der EDX-Messungen unter Berücksichtigung von Messungenauigkeiten der Verbindung Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

**Tabelle 3.5:** EDX-Messungen der Pulver und Presslinge aus den ILs; C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>imBr, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>imBr, C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>imBr in At-%.

IL	Probenform	Sb	Te	Sb/Te
		[At-%]	[At-%]	
C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> imBr	Pulver	42,35	57,65	0,73
	Pressling	47,30	52,70	0,89
C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> imBr	Pulver	42,81	57,19	0,75
	Pressling	45,93	54,07	0,85
C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> imBr	Pulver	43,04	56,96	0,76
	Pressling	45,85	54,15	0,85

Es wurden XPS-Messungen anhand von auserwählten Proben in Pressling-Form durchgeführt, um die Probe auf IL-Reste auf der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Patrikeloberfläche zu untersuchen. Das XPS-Spektrum des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslings aus  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  (siehe Abb. 3.40), zeigt im Energiebereich von 399,31 eV das N 1s-Signal und bei 284,25 eV das C 1s-Signal. Das Fehlen von Br-Signalen, die im Energiebereich für die Br  $3d_{5/2}$  Orbitale bei ca. 67 – 77 eV und für die Br  $3p_{3/2}$  Orbitale bei 181,00 – 183,02 eV (gesamtes XPS-Spektrum siehe Abb. 8.22, S. 122) zu erwarten sind, deutet darauf hin, dass auf der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Oberfläche nur Acetonitril und keine IL koordiniert ist, welches zum Entfernen der IL von der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Oberfläche verwendet wurde.



**Abb. 3.40:** XPS-Übersichtsspektrum des thermoelektrisch vermessenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslings aus  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  mit den für  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  relevanten Signalen.

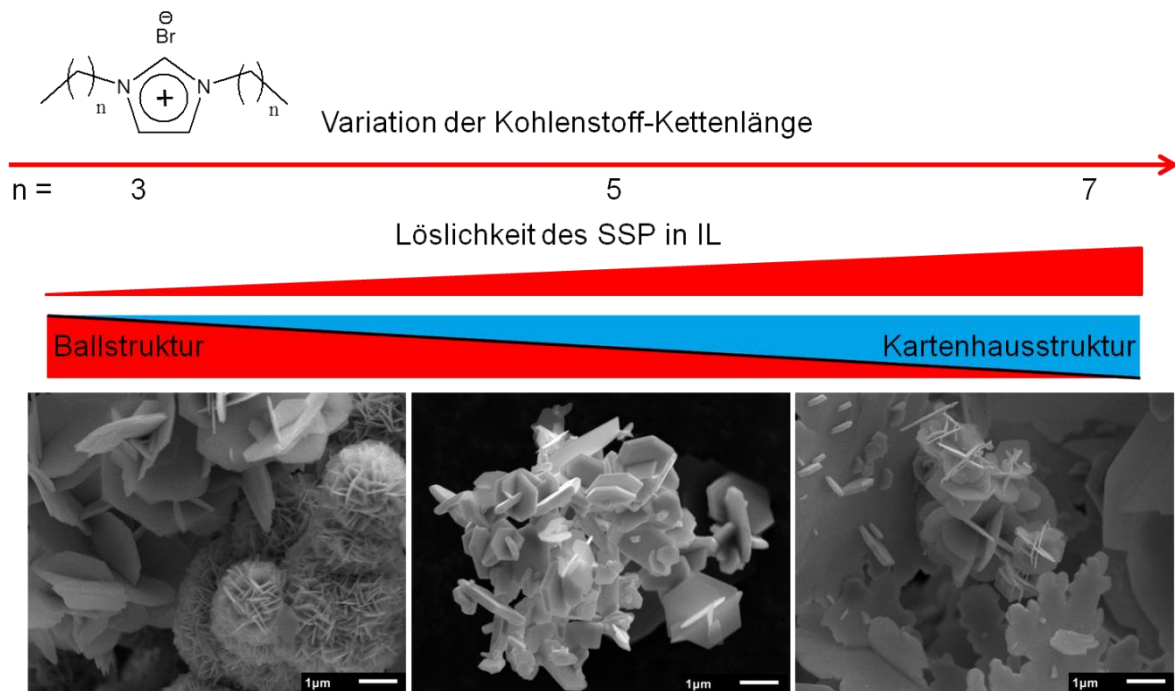
In einem Energiebereich von 333,8 – 334,4 eV sind vermutlich Artefakte zu beobachten.<sup>[130],[131]</sup> Die Signale der Elektronen der Te  $3d_{5/2}$  Orbitale und der Te  $3d_{3/2}$  Orbitale werden in einem Energiebereich von 586,48 eV und 574,61 eV beobachtet und deuten auf eine Bindung zum Sb hin.<sup>[132],[133]</sup> Die Signale der Elektronen der Sb  $3d_{3/2}$ , Sb  $3d_{5/2}$  und Sb 3d Orbitale liegen im erwarteten Energiebereich von 538,95 eV, 531,85 eV und 521,57 eV und deuten auf eine Bindung zum Te hin. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass  $\text{O}_2$  auf der

Oberfläche der Partikel koordiniert ist, da diese Signale im Energiebereich von 524,5 – 543 eV zu erwarten wären und von den Sb-Signalen überlagert werden würden.<sup>[134],[135]</sup>

Das aus der XPS-Messung ermittelte Sb/Te-Verhältnis beträgt oberflächennah 74 At-% / 26 At-% und deutet darauf hin, dass Te aus dem Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Pressling entwichen ist. Die EDX-Analysen der gemessenen Presslinge zeigen ebenfalls eine Abnahme des Tellurgehaltes (Tabelle 3.5) im Vergleich zum Pulver von 4,95 – 2,81 At-%. Das Tellurdefizit entsteht vermutlich während der Präparation des Presslings und der Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und des Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$ . Grund dafür ist vermutlich der höhere Dampfdruck von Te im Vergleich zum Sb.<sup>[136],[137]</sup> Sowohl bei der Präparation als auch bei der Messung wird der Pressling einem verminderten Druck ausgesetzt. Das Pressen des Pulvers wird bei RT und einem Druck von  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar durchgeführt, währenddessen 3-mal mit Stickstoff gespült wird. Die Messung wird unter vermindertem Druck (0,01 MPa) in einer Helium-Atmosphäre bei Temperaturen von 25 °C bis 300 °C durchgeführt. Anschließende Beobachtungen zeigen, dass nach der Messung eine grau-schwarze Verfärbung an der Oberfläche der Kontaktstellen des Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Presslings entsteht (Abb. 8.18, S. 120).<sup>[89],[138],[95]</sup>

#### 3.4.2 Erkenntnisse aus der Charakterisierung der Partikel

Die Partikel-Agglomerate können gezielt durch eine Variation der Kohlenstoffkettenlänge des Kations gesteuert werden, da der SSP mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge besser in der IL löslich ist. Somit kann der SSP in der IL ungehinderter zwischen den Schichten der Kationen eingelagert werden und hat dadurch mehr Raum für die Partikelkeime. Dies gewährleistet die bevorzugte charakteristische hexagonale prismatische  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Form, die in Kartenhausstrukturen agglomerieren.<sup>[67],[66]</sup> Nimmt die Länge der Kohlenstoffkette ab, wird ebenfalls die Löslichkeit des SSP in der IL abgesenkt. Er wird vermutlich vom Kation der IL  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  mizellenartig eingeschlossen und begünstigt somit die Morphologie der Rosenstrukturen und der Ballstrukturen.<sup>[96],[119]</sup>

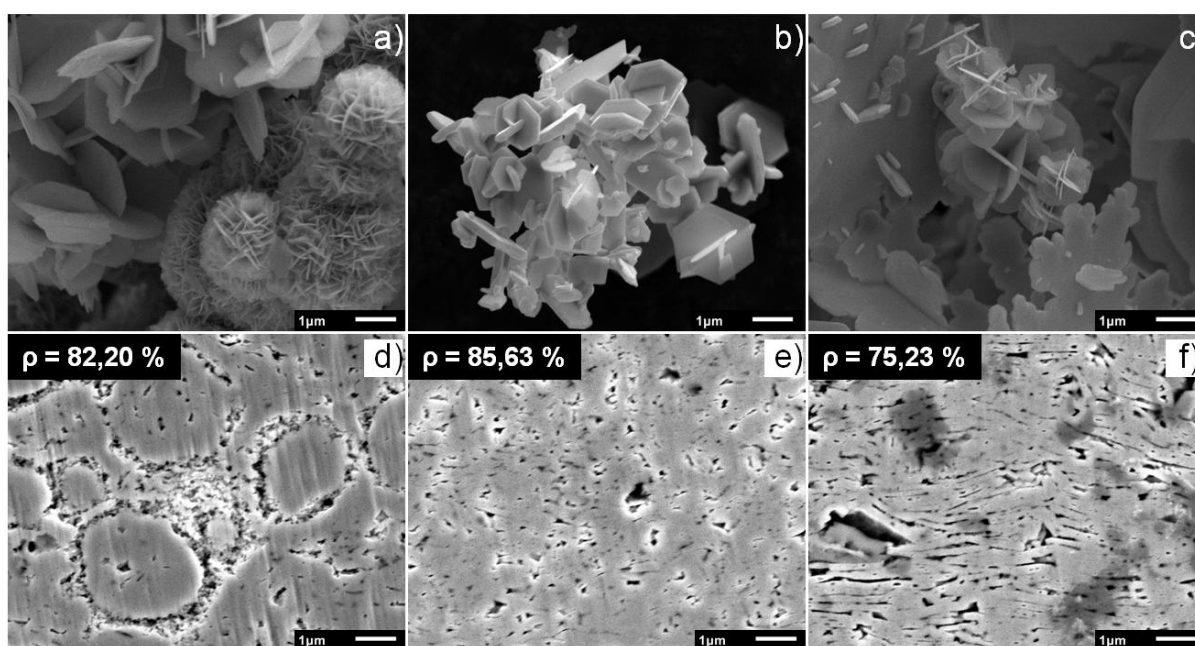


**Abb. 3.41:** Allgemeines Schema zur Löslichkeit des SSP in der jeweiligen IL und deren Einfluss auf die Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel.

### 3.4.1 Bestimmung und Charakterisierung der thermoelektrischen Kenndaten

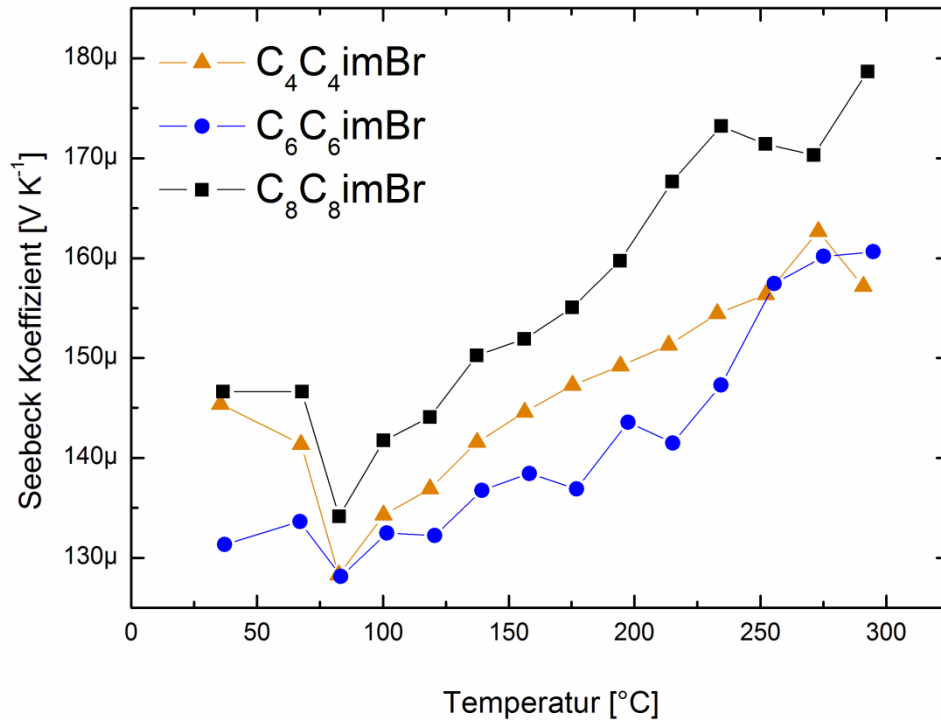
Die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver wurden für 30 min mit einem Druck von 815 MPa kaltgepresst. Anschließend wurde der erhaltene Pressling bei 300 °C für 1 h im Vakuum bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar getempert. Es wurden operatorbedingt die Messwerte aus der zweiten Messung für die Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften verwendet. Alle Transporteigenschaften wurden in Pressrichtung der Presslinge gemessen.

In den Mikrostrukturen der REM-Bilder, die von den Querschnitten der gepressten Presslinge aufgenommen wurden, sind die einzelnen Agglomerat-Strukturen der Pulver wiederzufinden (Abb. 3.42). So sind in **d** die gleichen Ballstrukturen wie in **a** zu beobachten und **e** und **f** zeigen die Schichten gepresster Kartenhausstrukturen, wie sie in **b** und **c** vorliegen. Hierbei führen die größeren Agglomerate aus **c** beim Pressen zu größeren Schichten mit klarer definierten Poren, als es in **e** der Fall ist.



**Abb. 3.42:** REM-Bilder von den Pulvern und Querschnitten der gepressten Presslinge mit ihren Dichten von  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  (**a**, **d**),  $\text{C}_6\text{C}_6\text{imBr}$  (**b**, **e**) und  $\text{C}_8\text{C}_8\text{imBr}$  (**c**, **f**) bei 10K-facher Vergrößerung.

Der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  wurde in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C gemessen und erreicht Werte für die Presslinge aus der IL  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  zwischen 145 – 163  $\mu\text{V/K}$ , aus der IL  $\text{C}_6\text{C}_6\text{imBr}$  zwischen 132 – 162  $\mu\text{V/K}$  und aus der IL  $\text{C}_8\text{C}_8\text{imBr}$  zwischen 147 – 179  $\mu\text{V/K}$ . Der Seebeck-Koeffizient  $\alpha$  der drei Presslinge ist nahezu identisch und unterscheidet sich nur marginal.

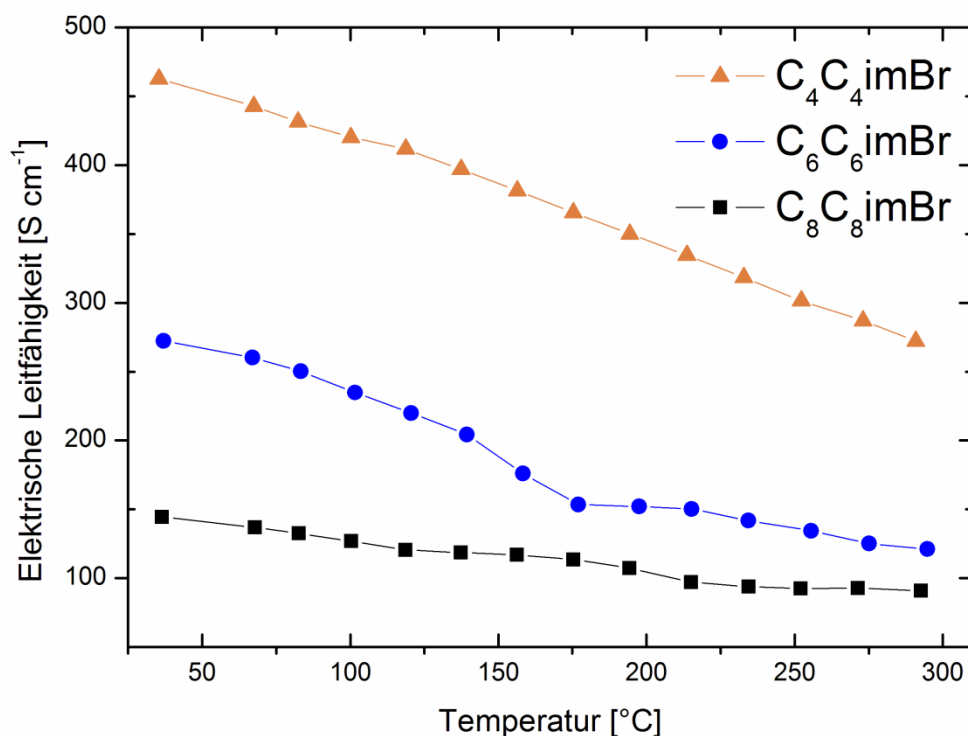


**Abb. 3.43:** Zusammenstellung der gemessenen Seebeck-Koeffizienten aus den kaltgepressten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Presslingen synthetisiert in den ILs C<sub>x</sub>C<sub>x</sub>imBr (x = 4, 6, 8).

Anhand des positiven Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  ist zu erkennen, dass das Material intrinsisch p-dotiert ist.<sup>[121]</sup> Die EDX- und XPS-Messungen weisen hingegen (EDX: Tabelle 3.5, XPS: Abb. 3.40) auf ein Tellurdefizit in dem Gitter hin und könnten auf eine höhere *antisite*-Defektkonzentration hin deuten. Die hohen Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  erfolgen aufgrund der hohen Reinheit des Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Gitters, wodurch der Elektronentransport begünstigt wird. Da der *antisite* Defekt ein intrinsischer Effekt im Kristallwachstum ist, ist dieser jedoch schwer zu unterdrücken. Durch den Einsatz von maßgeschneiderten SSP, kann die *antisite*-Defektkonzentration allerdings möglichst klein gehalten und ein hoher Seebeck-Koeffizient ermöglicht werden.<sup>[116],[122],[114]</sup>

Die erhaltenen Messwerte für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wurden im Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C aufgenommen. So liegen diese für den Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Pressling aus der IL C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>imBr im Bereich von 466 – 290 S/cm, aus der IL C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>imBr liegt  $\sigma$  im Bereich von 176 – 123 S/cm und aus der IL C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>imBr zwischen 148 – 92 S/cm.





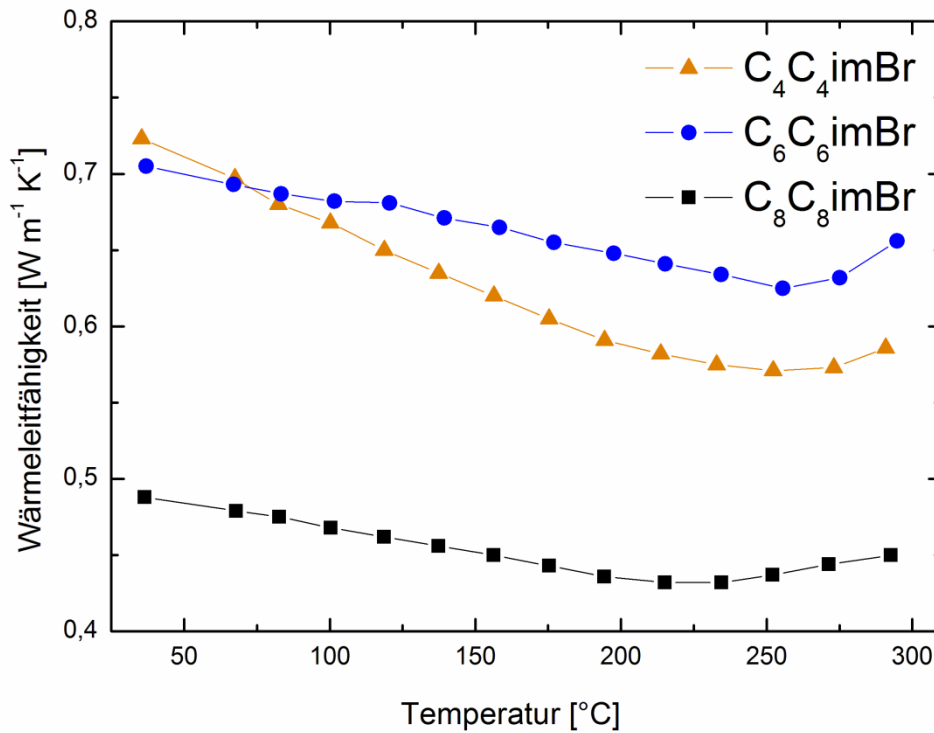
**Abb. 3.44** Zusammenstellung des gemessenen elektrischen Leitfähigkeit der kalt-gepressten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Presslinge synthetisiert aus den ILs; C<sub>x</sub>C<sub>x</sub>imBr (x = 4, 6, 8).

Die REM-Bilder aus Abb. 3.42. **d – f** und für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (Abb. 3.46) belegen, dass die intrinsische Bindung der Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Prismen in den Ballstruktur-Agglomeraten den Elektronentransport beeinflussen, da die Flussrichtung der Elektronen von oben nach unten (in Messrichtung) verläuft. In Abb. 3.44 **f** erfahren die Elektronen eine größere Hinderung als in **e** und **d**, da der Elektronentransport fast orthogonal zu den Poren der Presslinge ist und somit entlang der kristallographischen *c*-Richtung verläuft.<sup>[86],[114]</sup>

**Tabelle 3.6:** Zusammenstellung der thermoelektrischen Eigenschaften der kaltgepressten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Presslinge synthetisiert aus C<sub>x</sub>C<sub>x</sub>imBr (x = 4, 6, 8) in der Synthese-Mikrowelle bei 170 °C für 5 min.

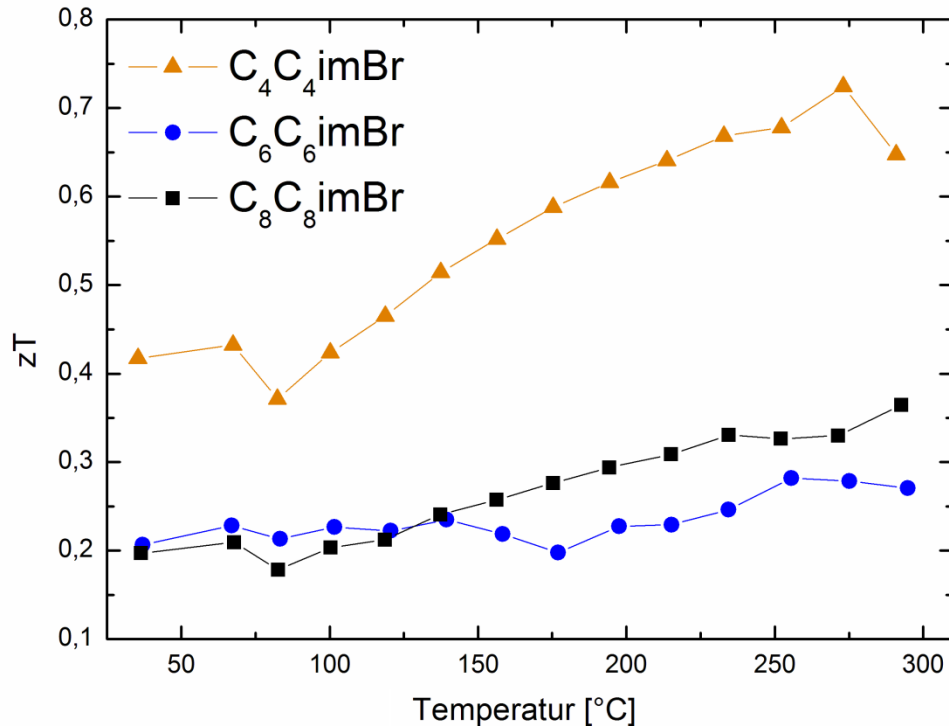
IL	zT-Wert	Seebeck-Koeffizient [ $\mu\text{V/K}$ ]	elektrische Leitfähigkeit [ $\text{S/cm}$ ]	Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ]	Dichte [%]
C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> imBr	0,7	145 – 163	466 – 290	0,72 – 0,59	82,2
C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> imBr	0,3	132 – 162	176 – 123	0,7 – 0,66	85,6
C <sub>8</sub> C <sub>8</sub> imBr	0,37	147 – 179	148 – 92	0,5 – 0,45	75,2

Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  wurde in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C gemessen und liegt für den  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pressling aus der IL  $\text{C}_4\text{C}_4\text{imBr}$  zwischen 0,72 – 0,59 W/m·K, aus der IL  $\text{C}_6\text{C}_6\text{imBr}$  zwischen 0,7 – 0,66 W/m·K und aus der IL  $\text{C}_8\text{C}_8\text{imBr}$  in einem Bereich zwischen 0,5 – 0,45 W/m·K.



**Abb. 3.45:** Zusammenstellung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit der kaltgepressten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge synthetisiert aus den ILs  $\text{C}_x\text{C}_x\text{imBr}$  ( $x = 4, 6, 8$ ).

Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , der Dichte  $\rho$  der gepressten Presslinge und den REM-Bildern aus Abb. 3.42. **d – f**, belegen den Einfluss der erhaltenen Mikrostruktur auf die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  und die Dichte  $\rho$ . Die jeweilige Mikrostruktur begünstigt oder hemmt den Wärmetransport, da die Dichte  $\rho$  der jeweiligen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge mit der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  abnimmt (Abb. 3.42). Die Dichte hängt von der Mikrostruktur der Presslinge und somit von der Morphologie der synthetisierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver ab. Zudem setzen die vielen Schnittstellen der Prismen in den Ballstrukturen den Phononen-Transport herab. Die relativ regelmäßig verteilten Schichten und Poren aus den Kartenhausstrukturen im Pressling, behindern den Phononen-Transport, sodass diese schwerer durch das Material fließen können und so die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  verringern.<sup>[91],[114]</sup>



**Abb. 3.46:** Zusammenstellung des berechneten *figure-of-merit*  $zT$  aus den kaltgepressten  $Sb_2Te_3$ -Presslingen synthetisiert aus den ILs  $C_xC_ximBr$  ( $x = 4, 6, 8$ ).

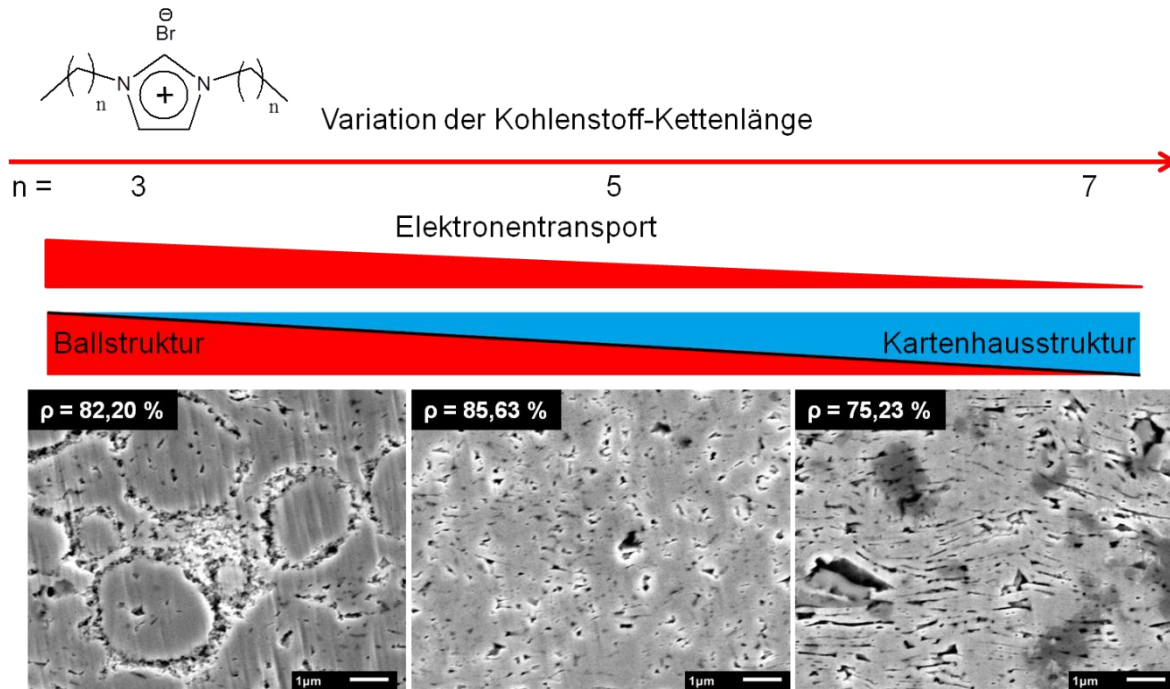
Der berechnete  $zT$ -Werte erreicht für das  $Sb_2Te_3$  aus der IL  $C_4C_4imBr$  bei einer Temperatur von 271 °C den Wert 0,7, aus der IL  $C_6C_6imBr$  bei 254 °C einen Wert von 0,3 und aus der IL  $C_8C_8imBr$  bei 294 °C einen Wert von 0,37.

### 3.4.2 Zusammenfassung und Fazit

Die erzielten  $zT$ -Werte sind zwar keine vergleichbar hohen  $zT$ -Werte wie aus der Publikation von *Mehta*<sup>[114]</sup>, in denen der  $zT \sim 1$  beträgt. Die Autoren begründen den hohen  $zT$ -Wert durch S-Dotierung des  $Sb_2Te_3$ -Materials. *Schulz et al.*<sup>[91]</sup> berichteten von  $Sb_2Te_3$ -Material, das einen  $zT$ -Wert  $\approx 1,5$  erreichte. Dieser hohe  $zT$ -Wert der  $Sb_2Te_3$ -Partikel wurde aufgrund einer Mikrowelleninduzierten Thermolyse des SSP  $(Et_3Sb)_2Te$  in  $C_4mimBr$  erreicht. Auch wurden Versuche durchgeführt, um den Einfluss zu untersuchen, den die Dichte der Presslinge auf die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  hat. Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  korreliert mit der Dichte der Presslinge, denn mit zunehmender Porosität und abnehmender Dichte nahm die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  ab. Die elektrische Leitfähigkeit  $\alpha$  wird in der Regel auch von der Porosität der Mikrostruktur des Materials beeinflusst, jedoch wurde dieser

Effekt erst bei einer relativen Dichte von unter 85 % wirksam. Diese Aussagen konnten in diesem Kapitel anhand der angestellten Beobachtungen und Messergebnisse bestätigt werden.

Es kann die Aussage aufgestellt werden, dass die erhaltene Mikrostruktur der gepressten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslinge durch die Präparationsparameter gesteuert werden kann.



**Abb. 3.47:** Allgemeines Schema zum Einfluss der jeweiligen IL auf die Morphologie der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel und deren Einfluss auf die Mikrostruktur der Presslinge und dem daraus resultierenden Elektronentransport.

Durch die Wahl der jeweiligen IL bei der Partikelsynthese kann gezielt die Morphologie der Nanopartikel eingestellt werden. Die Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  der drei Pulver aus den jeweiligen ILs unterscheiden sich kaum voneinander. Ein Einfluss der Mikrostruktur der Presslinge auf elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  kann beobachtet werden. Der Wärmetransport nimmt mit einer geringer werdenden Dichte ab, was von der Morphologie abhängig ist. Auch die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  kann durch das Einstellen der Morphologie beeinflusst werden. Der Elektronentransport wird durch die an den Poren der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten im Pressling gestört und hat einen negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ . Hingegen begünstigt die Ballstruktur im Presslings aufgrund der hohen Zahl von Schnittstellen die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ .

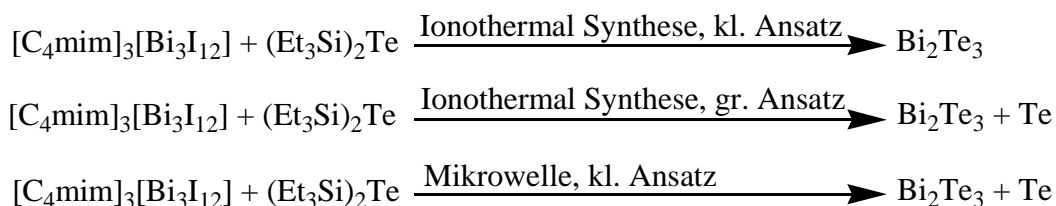
## 4 Bismutellurid aus Ionischen Flüssigkeiten

Seit über 60 Jahren ist Bismutellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) schon als thermoelektrisches Material bekannt. Im Jahre 1950 vermutete *Goldsmid* ein großes Potenzial in dieser Verbindung.<sup>[139],[140]</sup> Noch heute bildet die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  die Grundlage vieler thermoelektrischer Materialien und wird zu den bedeutendsten thermoelektrischen Materialien gezählt.<sup>[141],[142]</sup> Aufgrund seiner Eigenschaften gehört  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zusammen mit  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zudem zu den wichtigen topologischen Isolatoren der zweiten Generation. Als Bulkmaterial weist  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bei einer Temperatur von 300 K einen zT-Wert von 0,7 auf.<sup>[77],[87],[143]</sup> Dieser zT-Wert und die thermoelektrischen Transporteigenschaften konnten mithilfe von Nanostrukturierung in theoretischen Berechnungen<sup>[86],[87]</sup> und praktischen Experimenten<sup>[79],[85]</sup> verbessert und optimiert werden. Bislang konnte erst ein einziges Mal  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  aus einem SSP erfolgreich dargestellt werden.<sup>[144]</sup> Ein bekannter Bismutellurid-SSP ist die Verbindung  $[\text{BiCl}_3 \cdot \text{Te}(n\text{-Bu})_2]$ , welche mittels CVD-Experimenten als  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Schichten abgeschieden wurde.<sup>[103]</sup> Die Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikeln erfolgt überwiegend durch Zuhilfenahme von *Dual-Source Precursoren*.<sup>[104],[145]</sup>

### 4.1.1 Vorversuche zur Synthese von $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Vorversuche mit den Precursoren  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in unterschiedlichen ILs und mit unterschiedlichen Reaktionsparametern ergaben kein phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Die beiden Precursoren reagieren vermutlich zu rasch unkontrolliert mit und untereinander zu elementarem Te und vielen unterschiedlichen Phasen des  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ , bevor sie sich in der IL homogen verteilen können (siehe PXRD: Abb. 8.13, S. 117).

Daraufhin wurde eine andere Syntheseroute untersucht, indem die Bismut-Quelle Bestandteil einer IL ist. So wird die Verwendung eines labilen Bismut-Precursor umgangen, wodurch das präparative Arbeiten erleichtert wird. Hierfür wurde die luftstabile IL  $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  (**1**) (Abb. 8.12, S. 117) aus der Reaktion von  $\text{C}_4\text{mimI}$  mit  $\text{BiI}_3$  als orangene Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 98 °C erhalten.

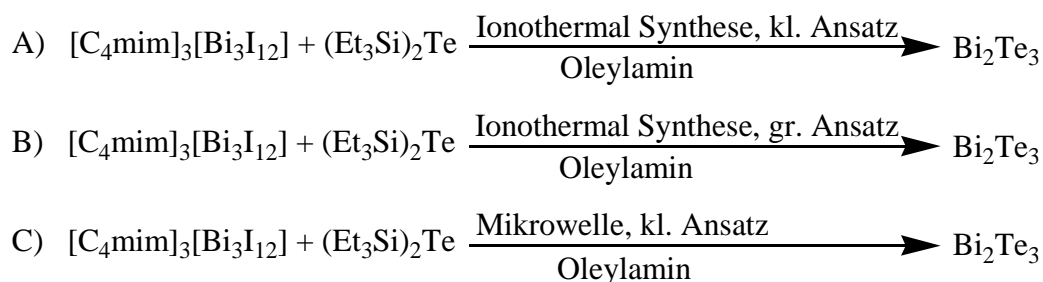


**Abb. 4.1:** Allgemeine Reaktionsschemata der Reaktionen (Ionothermal und Mikrowellenreaktion) von  $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  (**1**) mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in  $\text{C}_4\text{mimI}$ , kl. Ansatz  $\triangleq$  40 mg Ausbeuten; gr. Ansatz  $\triangleq$  500 mg Ausbeuten.

In den ersten Versuchen zur Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit der Verbindung **1** wurde diese in  $\text{C}_4\text{mimI}$  gelöst und mit dem Precursor  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  bei 150 °C für 12 h zur Reaktion gebracht. Die Reaktionen wurden mit einem 2,6-fachen Überschuss der Verbindung **1** durchgeführt und die theoretische Ausbeute betrug 40 mg. Es wurden 38 mg phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Pulver erhalten. Aufgrund der Masse (ca. 500 mg), die benötigt wird, um die thermoelektrischen Transporteigenschaften des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu messen, wurde die Ansatzgröße erhöht. Jedoch wurde bei einem Versuch mit einer theoretischen Ausbeute von 500 mg neben  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zusätzlich elementares Tellur im Pulver erhalten. Ebenso wurde vermutlich aufgrund der homolytischen Spaltung des Precursors  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  bei Versuchen in der Synthese-Mikrowelle im  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Pulver elementares Tellur festgestellt. Nach den Reaktionen wurde über der IL-Partikel-Phase eine weitere farblose klare Phase beobachtet. Diese wurde isoliert und mithilfe von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimenten untersucht (S. 118 – S. 119, Abb. 8.14 – Abb. 8.16). Die NMR-Experimente belegen sowohl eine homolytische Te-Si- als auch eine heterolytische Te-Si-Bindungsspaltung. Die homolytische Spaltung führt zu  $\text{Et}_3\text{Si}$ -Radikalen, die zu Hexaethyldisilan dimerisieren, während die heterolytische Spaltung  $\text{Et}_3\text{Si}$ -Kationen liefert, die zu Triethylsilyliod ( $\text{Et}_3\text{SiI}$ ) reagieren.

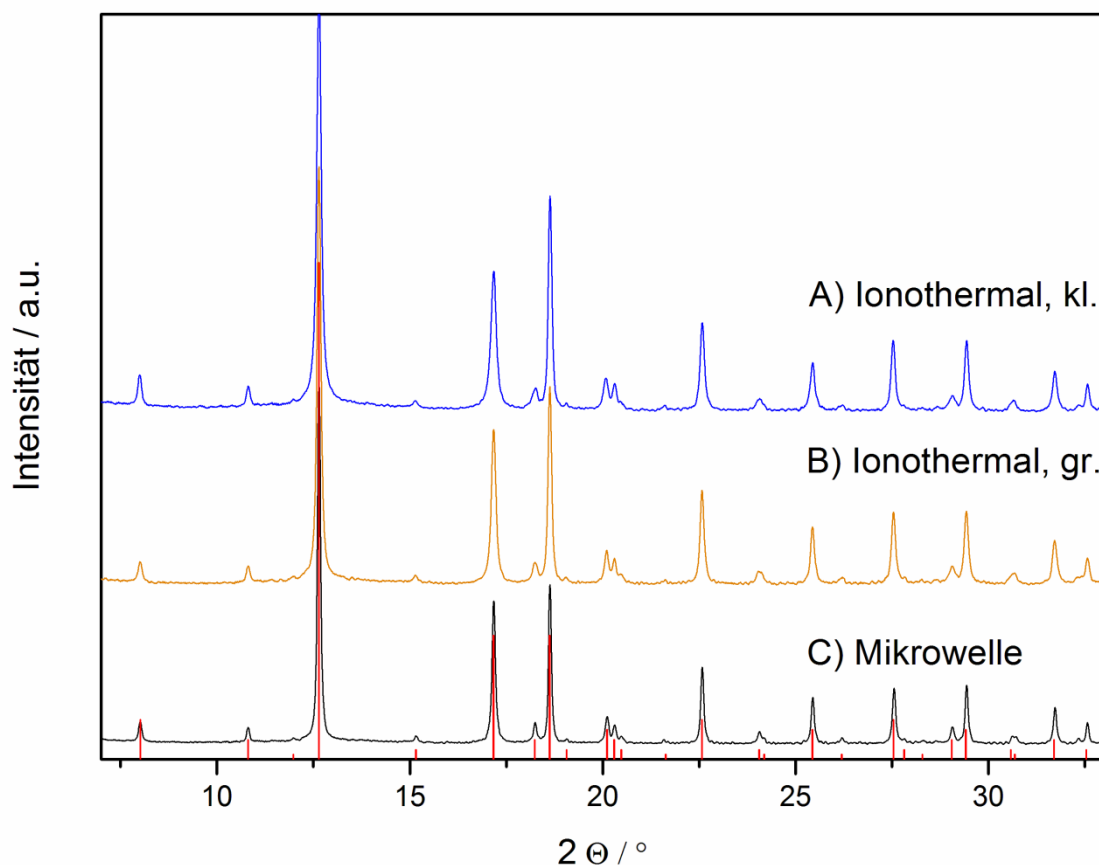
#### 4.1.2 Versuche zur Darstellung von $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Um die homolytische Te-Si-Bindungsspaltung und die Bildung von Te-Radikalen zu unterdrücken, wurde Oleylamin als Nucleophil zu dem IL-Gemisch hinzugegeben. Dies führt vermutlich dazu, dass das Oleylamin mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  zu dem Silylamin ( $\text{OleylN}(\text{H})\text{SiEt}_3$ ) reagiert. Die anschließend gebildeten Te-Anionen werden vermutlich von den Kationen der IL stabilisiert, sodass diese mit dem Bi-Precursor zu phasenreinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  reagieren können.<sup>[146],[147]</sup>



**Abb. 4.2:** Allgemeine Reaktionsschemata der Reaktionen (Ionothermal und Mikrowellenreaktion) von  $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  (1) mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in  $\text{C}_4\text{mimI}$  und dem Nucleophil Oleylamin. kl. Ansatz  $\triangleq$  40 mg Ausbeuten; gr. Ansatz  $\triangleq$  500 mg Ausbeuten.

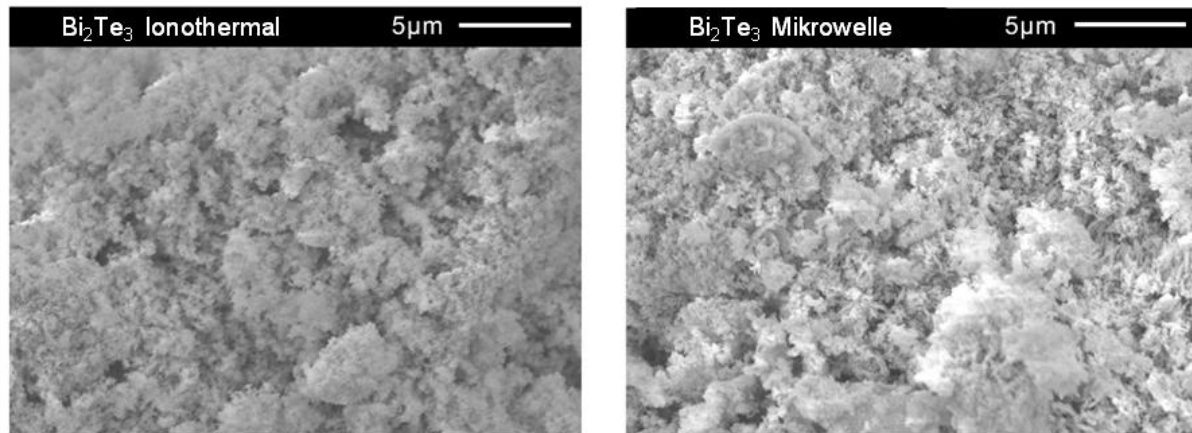
Die Reaktionen wurden nach Zugabe des Te-Precursors und nach Homogenisieren des Reaktionsgemischs bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Anschließend wurden die Partikel isoliert und mit Acetonitril und Ethanol gewaschen. Die erhaltenen schwarzen Partikel wurden mithilfe von PXRD, REM und EDX charakterisiert.



**Abb. 4.3:** PXRD-Aufnahmen der erhaltenen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus den Reaktionen mit Zugabe von Oleylamin: **A)** Ionothermal Synthese mit kleinem Ansatz, **B)** Ionothermal Synthese mit großem Ansatz und **C)** Synthese-Mikrowellen-Reaktion mit kleinem Ansatz. Ref.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (rot): PDF [015-863].

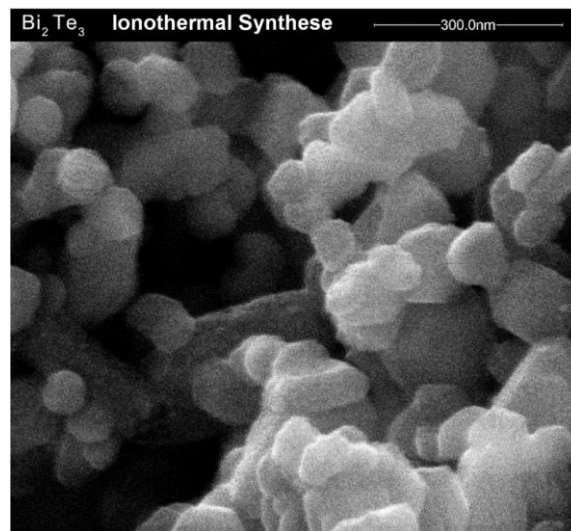
Ein Vergleich der drei erhaltenen PXRD mit der Referenz PDF [015-863] bestätigt die erfolgreiche Synthese von phasenreinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . In den REM-Aufnahmen sind  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -

Partikel zu sphärischen Anhäufungen agglomeriert. Die Partikel weisen eine durchschnittliche Größe von bis zu ungefähr 100 nm auf.



**Abb. 4.4:** REM-Aufnahmen der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikel aus den Reaktionen links: **B)** Ionothermal Synthese mit großem Ansatz und rechts: **C)** Synthese-Mikrowellen-Reaktion mit kleinem Ansatz.

Die  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Partikel bilden hexagonale Prismen in Tetradymit-Struktur (Abb. 4.5).<sup>[148]</sup> Mittels EDX- und IR-Analytik (S.119, Abb. 8.17) können auf der Partikeloberfläche weder Reste von der IL noch von organischen Gruppen aus der Reaktion nachgewiesen werden.



**Abb. 4.5:** REM-Aufnahmen der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikel aus der Ionothermal Synthese mit großem Ansatz (**B**)

Anschließend EDX-Messungen der beiden erhaltenen Pulver ergaben eine elementare Zusammensetzung für das Pulver aus der ionothermal Synthese von Bi/Te von 40,73 At-% / 59,27 At-% und für das Pulver aus der Mikrowellenreaktion Bi/Te von 38,7 At-% / 61,3 At-%. Die Werte beider Proben liegen im Bereich der Messungenauigkeit der Messmethode. Daher kann davon ausgegangen werden, dass phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erhalten wurde.



## 5 Zusammenfassung

Mithilfe von Ionischen Flüssigkeiten wurden Antimontellurid-Nanopartikel aus dem *Single-Source Precursor*  $(\text{Et}_3\text{Sb})_2\text{Te}$  in einer Synthese-Mikrowelle dargestellt. Hierbei diente die IL während der Reaktion in der Synthese-Mikrowelle als Reaktionsmedium und *capping agent*. Es zeigte sich, dass die gewählten ILs den Vorteil haben, dass sie leichter als konventionelle *capping agents* von der Partikeloberfläche entfernt werden können. Dass die IL restlos von der Partikeloberfläche entfernt wurde, konnte anhand von EDX- und IR-Messungen an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvern und exemplarisch an ausgewählten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslingen mithilfe von XPS-Untersuchungen aus Reaktionen in  $\text{C}_x\text{C}_x\text{imBr}$  ( $x = 4, 6, 8$ ) gezeigt werden (Kap. 3.4.1, S. 59).

Für die Presslinge der Pulver aus den Reaktionen der fünf ILs  $\text{C}_4\text{mimCl}$ ,  $\text{C}_4\text{mimBr}$ ,  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  und  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  (Kap. 3.2.7, S. 38) wurden für die elektrische Leitfähigkeit Werte von 115 – 447 S/cm gemessen. Diese relativ hohen elektrischen Leitfähigkeiten der fünf Presslinge resultieren vermutlich aus der hohen Reinheit der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikeloberfläche. Dies ist ein Hinweis auf die Reinheit des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvers, die durch den Einsatz von ILs als Reaktionsmedium erreicht wurde. Auch konnte anhand der Reaktionen in  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  der positive Einfluss der Dichte (79,03 – 79,98 %) und der erhaltenen Prägung in der Mikrostruktur des Presslings auf die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit beobachtet werden. Eine relativ hohe Porosität führte zu einer verminderten Wärmeleitfähigkeit (0,46 – 0,72 W/m·K) und zu einer geringeren Anzahl an Agglomerat-Kontaktflächen im Pressling. Dies wurde durch eine höhere Anzahl an erhaltenen Ballstruktur-Agglomeraten im Pressling erreicht, was wiederum zu einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit (115 – 293 S/cm) führte, da der Elektronentransport durch das Material gestört wird.

Durch Verwendung des SSP konnte die Synthese von stöchiometrisch hochdefinierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikeln gewährleistet werden. Anschließende Untersuchungen an den  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Presslingen zur Ermittlung der thermoelektrischen Kenngrößen bestätigen diese Annahme. Die gemessenen Seebeck-Koeffizienten der Presslinge demonstrierten dies anhand der erhaltenen Pulver aus den Reaktionen in ILs. Die synthetisierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus den thermischen Zersetzungen des SSP zeigen, dass aus den Reaktionen in der Synthese-Mikrowelle und im Ölbad höhere Seebeck-Koeffizienten von 176 – 219  $\mu\text{V/K}$  erhalten werden konnten, als dies einkristallines  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  aufweist. Diese zeigen eine deutliche Steigerung des Seebeck-Koeffizienten zum einkristallinen Volumenmaterial  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $\alpha = 80 -$

$90 \mu\text{V/K}$ )<sup>[116]</sup> und dem kommerziell erworbenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $\alpha = 115 - 150 \mu\text{V/K}$  (Kap. 3.2.7, S. 38)). Die hohen Werte für den Seebeck-Koeffizienten resultieren aus einer geringeren Anzahl an *antisite* Defekten beim  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Kristallwachstum. Der Einfluss der IL auf die Morphologie der gebildeten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel wurde ausführlich untersucht. In allen verwendeten ILs wuchsen Partikel mit hexagonaler Form, die sich jedoch in ihrer Aggregation unterschieden. Zum einem konnten Kartenhausstrukturen erhalten werden, insbesondere für ILs mit einem hohen aliphatischen Charakter wie zum Beispiel  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$  und  $\text{C}_8\text{mimBr}$ . In diesen ILs wies der SSP eine gute Löslichkeit auf. Zum anderen wurden Ballstrukturen synthetisiert, sofern eine IL mit einem großen aromatischen und/oder geringen aliphatischen Charakter, wie beispielsweise die IL  $\text{C}_3\text{mimBr}$  und  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$ , verwendet wurde.

Ausführliche Untersuchungen des Einflusses der IL auf die Morphologie wurden anhand der ILs  $\text{C}_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 8$ ) durchgeführt (Kap. 3.3.3, S. 51). Hier konnte festgestellt werden, dass hauptsächlich Ballstrukturen im Pulver vorhanden waren. Dies war in den ILs  $\text{C}_x\text{mimBr}$  ( $x = 3 - 6$ ) der Fall, mit denen der SSP eine Emulsion ausbildete. In den ILs  $\text{C}_7\text{mimBr}$  und  $\text{C}_8\text{mimBr}$  wurde nach Zugabe des SSP eine Lösung erhalten und in den Pulvern wurden ausschließlich Kartenhausstrukturen beobachtet. Hier konnte gezeigt werden, dass je höher der aliphatische Charakter der IL wurde, desto höher wurde der Anteil der erhaltenen Kartenhausstrukturen im Pulver. In den ILs  $\text{C}_3\text{mimBr}$  und  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$  wurde ausschließlich die Morphologie der Ballstrukturen beobachtet. Das jeweilige Reaktionsgemisch von IL und SSP ergab eine Emulsion und wies eine geringe Löslichkeit für den SSP in der jeweiligen IL auf. Aus diesen Reaktionen, die dieses Löslichkeitsverhalten zeigten, wurden ausschließlich Ballstrukturen im synthetisierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver erhalten. Diese beiden ILs weisen einen großen aromatischen und/oder geringen aliphatischen Anteil auf. Hier wurden die Partikelkeime vermutlich mizellenartig von der IL eingeschlossen, sodass die hexagonalen Partikel in Ballstrukturen agglomerierten.

Es zeigte sich, dass die Aggregation einen Einfluss auf die Mikrostruktur der Presslinge hat. Aus den Reaktionen in  $\text{C}_4\text{mimCl}$  und  $\text{C}_4\text{mimBr}$  wurden hauptsächlich  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel in Ballstrukturen synthetisiert. Diese Ballstrukturen blieben in der Mikrostruktur der Presslinge erhalten, wie dies auf den REM-Bildern der Querschnitte zu beobachten war (Kap. 3.2.7, S. 38). Die erhaltenen Ballstrukturen führen zu einer relativ geringen Dichte aufgrund eines höheren Anteils an Poren. Dies hatte zur Folge, dass für die Presslinge mit einer größeren Anzahl an Ballstrukturen eine geringere Wärmeleitfähigkeit ( $0,46 - 0,72 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) gemessen wurde als für die Presslinge mit einer größeren Anzahl an Kartenhausstrukturen. Als typisches

Beispiel mag hier das Material dienen, welches aus der Reaktion in  $P_{66614}NTf_2$  erhalten wurde (Kap. 3.2.5. S. 35). Die REM-Bilder der Querschnitte des Presslings zeigten eine relativ homogene Verteilung von Poren und sorgen somit wahrscheinlich für eine relativ hohe Dichte und eine geringere Porosität des Presslings. Eine geringe Porosität führt zu einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit ( $0,86 - 0,97 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ), wodurch der  $zT$ -Wert erheblich negativ beeinflusst werden kann.

Aus einer Reaktion des SSP in  $C_4mimBr$  (Probe **I**) bei einer Mikrowellen-Reaktionszeit von 5 min wurde ein  $Sb_2Te_3$ -Pulver erhalten, welches einen  $zT$ -Wert  $\approx 1,5$  erreicht (Kap. 3.3, S. 46). In einem konventionellen Heizmedium (Probe **II**) wurde ein  $Sb_2Te_3$ -Pulver synthetisiert, das einen  $zT$ -Wert  $\approx 0,7$  erzielt. Diese hohen  $zT$ -Werte konnten durch eine gezielte Steuerung und Modifikation der drei spezifischen thermoelektrischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizient  $\alpha$ , Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ ) mithilfe der Nanostrukturierung des Materials erreicht werden. Der hohe Seebeck-Koeffizient ( $\alpha \approx 219 \mu\text{V/K}$ ) der Probe **I** konnte durch die Verwendung des SSP erhalten werden, da dessen Verwendung zu einem hochstöchiometrischen  $Sb_2Te_3$ -Material mit einer geringen *antisite*-Defektkonzentration führt. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma = 385 - 630 \text{ S/cm}$ ) der Probe **I** konnte durch den Einsatz der IL  $C_4mimBr$  und der kurzen Reaktionszeit (5 min) erreicht werden. Die Entfernung der IL von der Partikeloberfläche und die geringe Wahrscheinlichkeit von Kontaminationen durch eine kurze Reaktionszeit führen zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit. Die IL steuert zudem ebenfalls die Strukturen der Agglomerate, die Partikelgröße und die Dicke der Partikel. Alle diese Faktoren stehen in Zusammenhang mit der Porosität der Presslinge, welche beim Verarbeiten mit dem jeweiligen Druck gezielt eingestellt werden kann. Dies hat wiederum einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit (Probe **I**:  $\kappa = 0,66 - 0,82 \text{ W/m}$ ), da die vielen Schnittstellen in den Ballstrukturen der sich überschneidenden  $Sb_2Te_3$ -Prismen den Phononen-Transport reduzieren.

Anhand von Versuchen mit einem kommerziell erworbenen  $Sb_2Te_3$ -Pulver, das eine Verteilung der Elemente Sb/Te von 40 At-% / 60 At-% aufweist, konnte gezeigt werden, dass die *antisite*-Defektkonzentration durch das Anwenden des SSP geringer gehalten werden konnte, da der Seebeck-Koeffizient des kommerziellen  $Sb_2Te_3$  ( $\alpha = 115 - 155 \mu\text{V/K}$ ) um 40 % niedriger war als der Seebeck-Koeffizient ( $\alpha = 176 - 219 \mu\text{V/K}$ ) des  $Sb_2Te_3$  aus der Thermolyse des SSP. Mit großer Wahrscheinlichkeit war der Grund hierfür, dass im Ausgangsmaterial schon eine größere *antisite*-Defektkonzentration vorlag, die den Seebeck-

Koeffizienten negativ beeinflusste. Dies zeigte ebenfalls, dass der SSP geeigneter erschien, um stöchiometrisch hochdefiniertes  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver zu synthetisieren.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wurden phasenreine  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikel synthetisiert, indem anstelle der (Kap. 4, S. 71) üblichen temperatur-, licht- und luftlabilen metallorganischen Bismut-Precursoren (z.B.  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ ) eine reaktive IL verwendet wurde. Hierfür wurde  $\text{BiI}_3$  in  $\text{C}_4\text{mimI}$  gelöst und anschließend in Ethanol umkristallisiert. Es konnten luftstabile orangene Kristalle mit einem Schmelzpunkt von  $98\text{ }^\circ\text{C}$  der Verbindung  $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  erhalten werden. Diese Verbindung wurde in  $\text{C}_4\text{mimI}$  gelöst und mit Oleylamin homogenisiert. Anschließend wurde der Tellur-Precursor  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  bei RT hinzugeben und anschließend bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Das Oleylamin sollte die homolytische Te-Si-Bindungsspaltung und die Bildung von Te-Radikalen unterdrücken, indem es mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  zu einem Silylamin reagiert. Die anschließend gebildeten Te-Anionen wurden wahrscheinlich von den Kationen der IL stabilisiert, sodass diese mit der Bi-Precursor-IL zu phasenreinen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  reagieren konnten. Die heterolytische Spaltung des Tellur-Precursors konnte anhand von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimenten gezeigt werden. In den aufgenommenen NMR-Spektren ist lediglich die  $\text{Et}_3\text{SiI}$ -Spezies zu beobachten und das Auftreten des homolytischen Spaltungsprodukts  $\text{Et}_6\text{Si}_2$  wurde nicht festgestellt. Die Phasenreinheit der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikel aus der ionothermal Synthese in  $\text{C}_4\text{mimI}$  wurde mithilfe von PXRD-Aufnahmen und EDX-Messungen bestätigt. Die aufgenommenen REM-Bilder des Pulvers zeigten hexagonale Prismen in Tetradymit-Struktur. Mithilfe dieser neuentwickelten Syntheseroute war es möglich phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu erhalten, indem der labile Bi-Precursor substituiert und das Bi in eine IL eingebaut wurde. Diese Syntheseroute eröffnet die Darstellung von weiteren binären oder ternären Systemen wie zum Beispiel  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sb}_3$  oder  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ .

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Analytische Methoden

In diesem Teil werden der theoretische Hintergrund sowie die relevanten analytischen Methoden zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte kurz erläutert und beschrieben.

#### 6.1.1 PXRD Pulver-Röntgendiffraktometrie<sup>[149]</sup>

Mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie ist es möglich, innerhalb von einem kleinen Zeitraum eine Identifizierung und Reinheitsprüfung von mikrokristallinen Proben anzufertigen. Aus den angefertigten Pulverdiffraktogrammen können Informationen über das Verhältnis von kristallinen zu amorphen Anteilen aus der Probe erhalten werden. Auch kann die Probe ohne viel Aufwand durch ein Abgleichen mit bekannten Substanzen aus der *inorganic crystal structure database* (ICSD) oder aus der *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) identifiziert werden. Gelingt das Abgleichen der Referenzen mit den ausgewählten Pulvern, so kann eine Strukturbestimmung durchgeführt werden.

Röntgenstrahlung liegt in einem Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen  $10^{-8}$  m bis  $10^{-13}$  m mit Energien zwischen 5 keV und 100 keV. Wird Materie von beschleunigten Elektronen getroffen, entsteht neben einem kontinuierlichen Bremsspektrum auch ein von herausgeschlagen Elektronen und anschließendes Relaxieren aus höher liegenden Schalen in die entstandenen Leerstellen, ein charakteristisches Linienmuster. Aus der emittierenden polychromatischen Strahlung wird mit Hilfe eines Monochromators oder Kantenfilters der benötigte Wellenlängenbereich isoliert. Die in der Röntgenpulverdiffraktometrie häufig verwendete Kupfer- oder Molybdän-Strahlung weist eine Wellenlänge von  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \cdot 10^{-8}$  cm (1,5418 Å) und  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71069 \cdot 10^{-8}$  cm (0,71069 Å) auf. Während der Wechselwirkungsarten zwischen Röntgenstrahlen selbst und der Materie haben drei Prozesse eine essenzielle Bedeutung. Dies ist die Absorption mit anschließender Emission. Die dabei entstehenden Spektren werden häufig zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse (energy dispersive X-ray: EDX) eingesetzt. Und zum andern die inkohärente Streuung (*Compton*-Effekt) und die kohärente Streuung. Diese entstehen in einem Stoßprozess zwischen einem Photon und einem Elektron. Die inkohärente Streuung spielt in der Röntgenstrukturanalyse eine untergeordnete Rolle aufgrund seiner

energiearmen Strahlung. Bei der kohärenten Streuung wird ein Elektron von der einfallenden Röntgenstrahlung zu einer Schwingung angeregt und wird so zu einer Quelle von elektromagnetischen Wellen. Diese elektromagnetischen Wellen weisen die gleiche Energie und Wellenlänge der anregenden Strahlung auf und emittieren. Die entstandene kohärente Streuung, die während der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und kristalliner Materie entsteht, bildet die Grundlage der Röntgendiffraktometrie. Werden Elektronen an einem Festkörper gebeugt, so entsteht für diese Materie ein charakteristisches Beugungsbild. Aus diesem können Information über die Anordnung der Atome oder Moleküle gewonnen werden. Bei kristallinen Festkörpern kommt es durch Interferenzen der sich an den Elektronen ausbreitenden kugelförmigen Wellenfronten zu charakterlichen diskontinuierlichen Beugungsmustern. Dieser Sachverhalt kann durch die *Bragg*-Gleichung beschrieben werden:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Gl. 6.1}$$

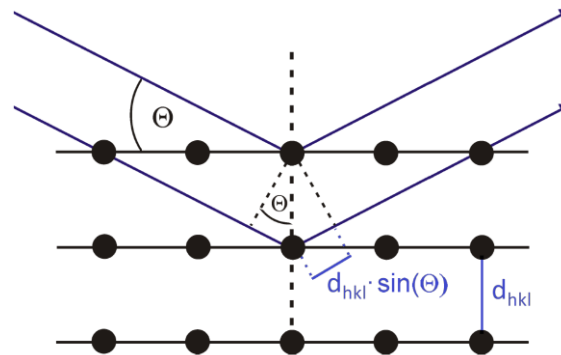


Abb. 6.1: Die Braggsche Reflexionsbedingung (bearbeitet von Atkins<sup>[150]</sup>).

Hierbei beschreibt  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand der Atome und  $\theta$  den Beugungswinkel (Braggwinkel) der einfallenden Röntgenstrahlung. Die Primärstrahlenwellenlänge wird mit  $\lambda$  beschrieben und  $n$  beschreibt die ganzzahlige Ordnung des Reflexes.

Mithilfe des Beugungswinkels und der Intensität der Reflexe können Informationen über die Raumgruppe und die Gitterparameter aus dem kristallinen Festkörper gewonnen werden.

### 6.1.2 NMR Kernspinresonanzspektroskopie in Lösung

In der magnetischen Kernresonanzspektroskopie bzw. NMR-Spektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance) wird ein äußeres Magnetfeld an eine Probe angelegt. Hierbei wird beobachtet, bei welcher Frequenz der elektromagnetischen Strahlung Resonanzen eintreten. Die NMR-Spektroskopie kann für alle Atome mit einem Kern, dessen Kernspin ungleich null

ist, angewendet werden. Dies gilt für Atomkerne mit einer ungeraden Zahl an Nukleonen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{31}\text{P}$ -Kerne). Die Anordnung der jeweiligen Atome in einem Molekül bestimmt die Energiedifferenz zweier Spinzustände, was schließlich dazu führt, dass unterschiedliche Energien absorbiert bzw. emittiert werden. Somit können jeder Probe charakteristische Resonanzen und somit dem NMR-Spektrum zugeordnet werden.

Die NMR-Messungen wurden mit hochreinem deuterierten Dimethylsulfoxid ( $\text{DMSO-d}_6$ ), deuteriertem Tetrahydrofuran ( $\text{THF-d}_8$ ) und deuteriertem Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) der Firma Deutero durchgeführt. Hierbei wurde das Spektrometer „Bruker Avance DPX 250“ (RUB) und das Spektrometer „Bruker Avance DMX 300“ (DUE) verwendet. Die Referenzierung der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm erfolgte bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren durch das Restsignal des deuterierten Lösemittels ( $\text{DMSO-d}_6$ :  $^1\text{H} = 2,50$  ppm;  $^{13}\text{C} = 39,5$  ppm.  $\text{THF-d}_8$ :  $^1\text{H} = 3,58$  ppm,  $^{13}\text{C} = 67,6$  ppm.  $\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H} = 7,20$  ppm;  $^{13}\text{C} = 77,2$  ppm). Die Referenzierung bei Messungen der  $^{19}\text{F}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{31}\text{P}$ -Kerne erfolgte aus den vorherigen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen. Signalstrukturen sind gekennzeichnet mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multiplett).

### 6.1.3 IR Infrarotspektroskopie (ATR)

Die Infrarotspektroskopie basiert auf dem Prinzip, dass Moleküle mit einem Dipolmoment Infrarotstrahlung absorbieren und die zugefügte Energie in Form von Molekülschwingungen wieder abgeben. Kommt es während der Molekülschwingung zu einer Änderung des elektrischen Dipolmoments des Gesamtmoleküls, können diese detektiert und charakteristischen Funktionen des Moleküls anschließend zugeordnet werden. Dabei wird die wellenlängenabhängige Absorption des Moleküls detektiert, welche auftritt, wenn die Infrarotstrahlung von einem optisch dichteren Medium (ATR-Kristall) in ein optisch weniger dichteres Medium (Probe) übergeht. Zur quantitativen Bestimmung von Proben ist es essentiell, vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum aufzunehmen. Im Hintergrundspektrum werden Verbindungen aus der vorliegenden Atmosphäre detektiert, die ebenfalls IR-aktiv sind, um anschließend das Probenspektrum mit diesem zu korrigieren. Bei den erhaltenen ATR-IR-Spektren wird die Lage der Absorptionsbanden in Abhängigkeit zur Wellenzahl angegeben.

### 6.1.4 REM Rasterelektronenmikroskop

Um das menschliche Auge mit seiner geringen Auflösungsgrenze zu unterstützen, kann mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM engl. SEM) die Oberflächen von Materialien in einer höheren Auflösung betrachtet werden. Es können aus den aufgenommenen REM-Bildern, Informationen über die Morphologie und Topologie der Probe erhalten werden. In einem REM wird im Vakuum ein Elektronenstrahl erzeugt, mit dem eine Probe abgetastet wird. Durch das Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl werden durch das Auftreffen Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuелеktronen (BSE) erzeugt. Die emittierten Elektronen können anschließend an dem entsprechenden Detektor registriert werden, um anschließend mit einem bildgebenden Programm ein indirektes Bild der Probenoberfläche zu erzeugen. Als Elektronenstrahlquelle dient eine Elektronenkanone, die als Kathode eingesetzt wird. Das Filament der thermischen Kathode besteht in der Regel aus Wolfram und in optionalen Fällen aus  $\text{LaB}_6$ -Emittern. Durch das Anlegen einer hohen Spannung werden im Hochvakuum Elektronen aus der Kathode in Richtung einer ringförmigen Anode beschleunigt, die unterhalb der Kathode liegt. Zwischen Kathode und Anode befindet sich ein Wendekopfzylinder, der zur Bündelung der Elektronen zu einem Elektronenstrahl dient.

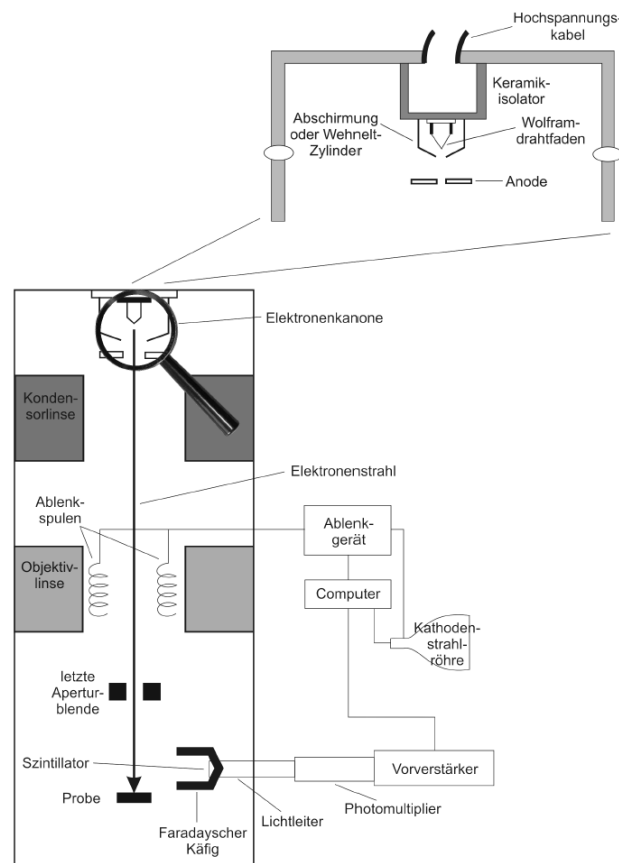
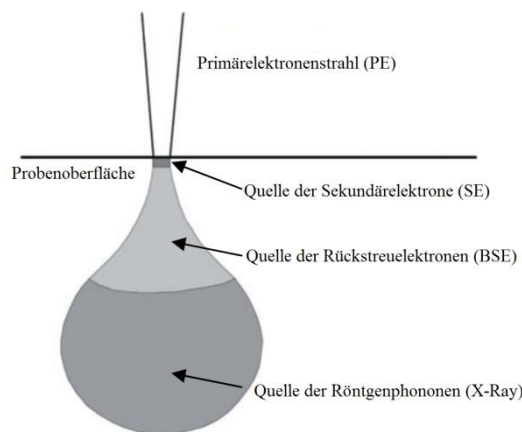


Abb. 6.2: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (bearbeitet von Flegler<sup>[151]</sup>).



Es ist möglich eine Spannung zwischen 1 keV und 30 keV anzulegen, was zufolge hat, dass der Primärelektronenstrahl (PE) energieärmer oder energiereicher ist. Auf dem Weg von der Kathode durch das Mikroskop zur Anode wird der PE an elektromagnetischen und oder elektrostatischen Linsen und Blenden vorbei geführt, um den PE auf die Probenoberfläche zu fokussieren. Um ein REM-Bild zu erhalten, rastert der PE die Probenoberfläche ab. Die PE wechselwirkt anschließend mit den Atomen der Probenoberfläche, sodass für REM-Bilder die SE, BSE und Röntgenphotonen (X-Ray) entstehen, die für kombinierbare analytische Methoden, wie zum Beispiel die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) nutzbar sind.<sup>[152]</sup>



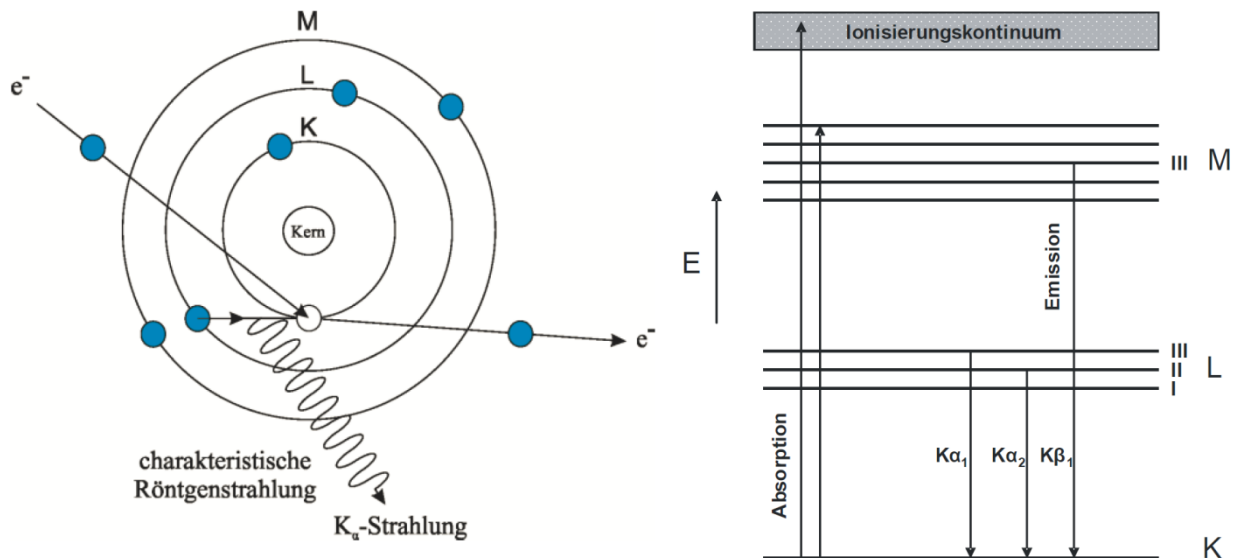
**Abb. 6.3:** Austrittsbereiche von der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahl (PE) mit der Probenoberfläche der einzelnen Elektronen und Photonen (SE, BSE, X-Ray), (bearbeitet von Reimer<sup>[153]</sup>).

Für die Standard REM-Messung werden die SE detektiert, um die Morphologie und die Topologie der Probe zu untersuchen. Die SE werden in einem birnenförmigen Wechselwirkungsbereich gebildet. Die Größe und Tiefe dieses Bereiches ist von der Beschleunigungsspannung des PE abhängig. Auch trägt die mittlere Ordnungszahl der Atome zum Volumen des Wechselwirkungsbereichs bei, denn je niedriger die mittlere Ordnungszahl der Atome umso tiefer und breiter wird der Wechselwirkungsbereich. Mithilfe der BSE können Rückschlüsse auf die Verteilung der unterschiedlich schweren Atome in einer Probe erhalten werden. Atome mit einer kleineren Masse erscheinen auf einem REM-Bild heller als Atome mit einer höheren Masse.

### 6.1.5 EDX Energiedispersive Röntgenanalyse

Die Energiedispersive Röntgenanalyse ist in der Regel mit REM-Messungen kombinierbar, da die benötigten Röntgenphotonen ebenfalls während der REM-Messung mit dem PE erzeugt werden. Sie können anschließend mit einem Röntgenphotonen-Detektor registriert werden.

Weist der PE genügend Energie auf, während er auf eine Probenoberfläche trifft, schlägt er kernnahe Elektronen aus deren Schale und erzeugt ein angeregtes bzw. ein ionisiertes Atom.



**Abb. 6.4:** links: Entstehung von Röntgenstrahlung. rechts: Energieniveaudiagramm zur Darstellung der Schalenübergänge.  
(bearbeitet von Schmidt und Spieß<sup>[154],[152]</sup>).

Das angeregte Atom weist eine sehr kurze Verweilzeit von ca.  $10^{-8}$  s in diesen Zustand auf, bis kernferne Elektronen (L, M Schalen Elektronen) die entstehende Lücke (K-Schale) wieder auffüllen. Während dieses Vorgangs werden elementspezifische Röntgenphononen erzeugt. Dies lässt eine qualitative Zuordnung der Elemente zu.

### 6.1.6 XPS Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie<sup>[155]</sup>

Während einer Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) Messung wird eine Probe auf der Grundlage des Photoeffektes mit Röntgenphotonen bestrahlt, sodass Elektronen kernnaher Zustände emittiert werden. Dies kann nach der spezifischen kinetischen Energie ( $E_{\text{Kin}}$ ) detektiert werden und wird in Gl. 6.2 beschrieben.

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_B - \emptyset \quad \text{Gl. 6.2}$$

Hierbei ist  $E_B$  die Bindungsenergie der Rumpfelektronen der Probe,  $\emptyset$  die Austrittsarbeit der Festkörper und  $h\nu$  die Energie der Anregungsstrahlung. Während der Messung wird die Differenz der Austrittsarbeit der Probe und des Detektors gemessen. Die Methode XPS ist eine oberflächensensitive Charakterisierungsmethode. Die Röntgenphotonen dringen während

der Messung nur wenige  $\mu\text{m}$  in die Oberfläche der Probe ein, aber die Ausdringtiefe der entstandenen Photoelektronen ist jedoch nur einige Atomlagen groß und lässt die Oberfläche der Probe einige nm tief charakterisieren. Die erhaltenen Emissionslinien der Photoelektronenspektren sind für jede Atomsorte charakteristisch und ermöglichen einen qualitativen und quantitativen Elementnachweis der Probe. Auch kann die chemische Umgebung der Atome zugeordnet werden. Dies bietet die Möglichkeit die formalen Oxidationsstufen der Atome zu bestimmen.

## 6.2 Analytik

In diesem Teil werden die verwendeten Geräte zur Analyse der verwendeten und erhaltenen Verbindungen in dieser Dissertation erläutert.

### 6.2.1 REM Rasterelektronenmikroskop

Die REM-Bilder wurden an einem JEOL JSM-6510 mit einer thermischen Kathode mit Wolfram Filament an der RUB und DUE aufgenommen. Zusätzlich wurden einige Bilder von ausgewählten Proben an einem LEO (Zeiss) 1530 Gemini FESEM, High resolution thermally aided Field Emission SEM, von Dr. Rolf Neuser im Mikroanalytischen Labor an der RUB aufgenommen.

### 6.2.2 PXRD Pulver-Röntgendiffraktometrie

Es wurden PXRD-Messungen an zwei Röntgenpulverdiffraktometern durchgeführt. Hierzu gehört die „Huber G670 Gunier-Kamera“ an der RUB mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) und das „Bruker D8 ADVANCE“ Röntgenpulverdiffraktometer an der DUE mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Alle Pulver wurden an Luft präpariert und mit Bragg-Bretano-Geometrie gemessen. Die PXRD-Rohdaten der Huber G670 Gunier-Kamera wurden mit dem Programm Win XPOW 1.7 der Firma *Stoe & Cie. GmbH*, Darmstadt, ausgewertet. Die Messungen an der DUE wurden vom Dipl.-Ing. Jürgen Gündel-Graber durchgeführt und

verfeinert. Alle mit der Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden auf Mo-K $\alpha$ -Strahlung umgerechnet und in  $2\theta_{\text{Mo}}$  abgebildet. Hierzu wurde die Gl. 6.3 verwendet.

$$2\theta_{\text{Mo}} = \frac{360}{\pi} \cdot \text{asin} \left( \sin \left( \frac{2\theta_{\text{Cu}}}{360 \cdot \pi} \right) \right) \cdot \frac{\lambda_{\text{Mo-K}\alpha}}{\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}} \quad \text{Gl. 6.3}$$

Die angefertigten Pulverdiffraktogramme wurden mit den Referenzen aus der Tabelle 6.1 abgebildet.

**Tabelle 6.1:** Verwendete Powder Diffraction Files (PDF) aus der International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Verbindung	Referenz
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	PDF [015-863]
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	PDF [015-874]
Sb <sub>2</sub> Te	PDF [080-1722]
Sb <sub>7</sub> Te	PDF [046-1068]
Sb	PDF [071-1173]
Te	PDF [036-1452]

### 6.2.3 XPS Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Die XPS Messungen wurden von Dipl. Chem. Susann Wegner am Lehrstuhl von Prof. Dr. Janiak für bioanorganische Chemie in Düsseldorf durchgeführt und standardisiert ausgewertet. Die Messungen erfolgten an einem ESCALAB 200X XP-Spektrometer der Firma Fisons/VG Scientific und wurden bei RT und einem Druck von  $1,0 \cdot 10^{-9}$  bar mit einem Probenwinkel von  $30^\circ$  durchgeführt. Aufgezeichnet wurden die Elektronenspektren mit polychromatischer Al-K $\alpha$  Strahlung (14 kV, 20 mA) und einem Emissionswinkel von  $0^\circ$ . Vor jeder Messung wurde die Probe automatisiert in der Vorkammer für 3 min gesputtert. Die Signale der erhaltenen Spektren wurden mit standardisierten Tabellen zugeordnet und charakterisiert.<sup>[156]</sup>

### 6.2.4 EA Elementaranalytik

Die Elementarzusammensetzung der synthetisierten Verbindungen wurde in der Arbeitsgruppe Mikroanalytik der RUB bestimmt und durchgeführt. Es wurde hierzu der Analysator (CHNS) vom Typ „Vario EL“ der Firma „Elementar“ aus Hanau verwendet.

### 6.2.5 IR Infrarotspektroskopie (ATR)

Die Messungen wurden an einem Bruker Alpha-P ATR-Spektrometer durchgeführt. Die ATR-Einheit ermöglicht es mit einem Diamant Kristall IRE Aufbau, Messungen mit einer Wellenlänge von 350 nm bis 3500 nm durchzuführen. Es wurden Routinemessungen an den Partikeln durchgeführt, um gewährleisten zu können, dass die Ionische Flüssigkeit von der Oberfläche nahezu restlos entfernt wurde.

### 6.2.6 EDX Energiedispersive Röntgenanalyse

Das REM JEOL JSM-6510 ist mit der EDX-Einheit Quantax 400 der Firma Bruker ausgestattet, womit die Quantifizierung der elementaren Zusammensetzung der Partikel bestimmt wurde.

### 6.2.7 Kompaktierung der $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver

Die erhaltenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver wurden für 30 min mit einem Druck von 815 MPa kaltgepresst. Anschließend wurde der erhaltene Pressling bei 300 °C für 1 h im Vakuum bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar getempert.

### 6.2.8 Thermoelektrische Charakterisierung

Die Messungen zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  wurde mit einer direkten Messtechnik an einem kommerziellen System ZEM-3 (Ulvac Technologies, Inc.) bei einer Temperatur von 25 °C bis 300 °C durchgeführt. Die Temperaturleitfähigkeit wurde durch ein Laserflash LFA 457 System (Netzsch) an denselben Presslingen nach der Charakterisierung der elektronischen Transporteigenschaften bestimmt. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  wurden die ermittelte Werte der zuvor berechneten Temperaturleitfähigkeit verwendet.<sup>[157]</sup> Alle Transporteigenschaften wurden in Pressrichtung der Presslinge von oben nach unten gemessen. Aus Gründen des Zeit-Managements wurden die gemessenen Presslinge unterschiedlich oft gemessen. Die

Presslinge aus Kap. 3.2, S. 29 und Kap. 3.4, S.55 wurden 2-mal und die Presslinge aus Kap.3.1.5, S.26 und Kap. 3.3, S. 46 wurden 10-mal gemessen. Anschließend wurden die erhaltenen Daten graphisch dargestellt.

### 6.2.9 Einkristalldiffraktometrie

Die Messung der kristallinen Verbindungen und Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte auf einem D8 KAPPA series II APEX II (Fa. *Bruker*). Die Kristallstrukturanalyse und die Lösung der Datensätze wurden von Dr. Christoph Wölper durchgeführt. Zur Lösung und Verfeinerung der Daten von den Kristallstrukturen wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet. Die geometrischen Berechnungen für die Strukturparameter und Erstellung der Abbildungen der Molekülstruktur erfolgte mit dem Programm Diamond. Absorptionskorrekturen wurden semiempirisch auf Basis von äquivalenten Reflexen nach dem Multiscanverfahren durchgeführt (Softwarepaket APEX II). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome wurden auf geometrisch idealisierte Lagen gesetzt und per Reiter-Modell verfeinert. Methyleinheiten wurden als starre Gruppen verfeinert.

## 6.3 Allgemeine präparative Arbeitstechniken

Während allen präparativen Arbeiten mit hygroskopischen und oxidationsempfindlichen Materialien wurde eine Schutzgastechnik angewendet. Dazu gehörte das Arbeiten in der Glove-Box und mit einer Schlenktechnik mit Argon (min. Reinheit 4.6). Die verwendeten ILs wurden nach dem Entgasen und dem Trocknen an einer Öl-Diffusionsvakuumpumpe oder Turbopumpe in einer Glove-Box ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$ ) separat in Schnappdeckelgläsern gelagert. Der Restwassergehalt wurde durch eine coulombmetrische Karl-Fischer-Titration bestimmt und lag im Bereich von 38 – 67 ppm. Die Lösemittel, die in Kombination mit hygroskopischen und oxidationsempfindlichen Substanzen verwendet wurden, wurden vor der Anwendung im Ultraschallbad entgast und unter Argon-Schutzgasatmosphäre gelagert. Die Synthese der Partikel wurde in einer CEM Discover Synthese-Mikrowelle (2,45 GHz, 300 W) über einen PC gesteuert, wobei gleichzeitig der Druck und die Temperatur kontrolliert wurden.

## 6.3.1 Verwendete Chemikalien

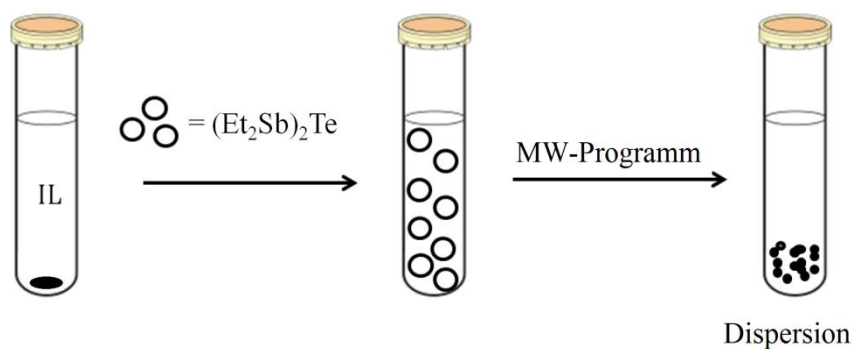
Chemikalien	Hersteller	Reinheit
1-Brombutan	Acros Organics	99 %
1-Bromheptan	Acros Organics	99 %
1-Bromhexan	Acros Organics	99 %
1-Bromoctan	Acros Organics	99 %
1-Brompentan	Acros Organics	99 %
1-Brompropan	Acros Organics	99 %
1-Butylimidazol	Iolitec	99 %
1-Chlorbutan	Acros Organics	99 %
1-Hexylimidazol	Iolitec	99 %
1-Iodbutan	Acros Organics	99 %
1-Methylimidazol	Sigma-Aldrich	98 %, destilliert
1-Octylimidazol	Iolitec	99 %
Acetonitril (IL Synthese)	J. T. Baker	99,5 %
Acetonitril (Partikel)	Acros Organics	99 %, < 50 ppm H <sub>2</sub> O
Aktivkohle	Merck	99 %
Antimon(III)-tellurid	Alfa Aesar	99,96 %
Bismut(III)-chlorid	ABCR	99,9 %
Bismut(III)-iodid	ABCR	99,999 %
Celite 512 medium	Fluka	k. A.
Dichlormethan	Fisher Scientific	p.a.
Diethylether	ABCR	p.a.
Ethylacetat	J. T. Baker	99,5 %, destilliert
LiNTf <sub>2</sub>	Merck	99 %
Lithiumtriethylhydridoborat	ABCR	99 %
N-Methylpyrrolidin	Sigma-Aldrich	98 %
n-Pentan	Acros Organics	99 %
Oleylamin	Acros Organics	80 – 90 %
P <sub>66614</sub> Cl	Cytec Canada Inc.	97,7 %
Tellurpulver	Sigma-Aldrich	99,9 %
Tetrahydrofuran	Acros Organics	98 %, destilliert
Triethylchlorosilan	ABCR	99 %

## 6.4 Partikelsynthese

### 6.4.1 Synthese von Antimontellurid-Partikel

#### 6.4.1.1 Darstellung der Partikel in der Synthese-Mikrowelle

Zur Synthese der Antimontellurid-Partikel in der Synthese-Mikrowelle wurde der Single-Source Precursor (SSP)  $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$  unter Argon in den jeweiligen ILs zur Reaktion gebracht. Hierzu werden 6,85 mmol, 10 mmol oder 13,7 mmol der jeweiligen IL mit 0,4 mL (ca. 1020 – 1250 mg) des Precursor mit einem festgelegten Reaktionsprogramm in der Synthese-Mikrowelle umgesetzt.



**Abb. 6.5:** Allgemeines Syntheseschema der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Partikel aus IL in einem Synthese-Mikrowellenreaktionsgefäß.

Da das Volumen des Synthese-Mikrowellenreaktionsgefäß 10 mL fasst, sind die jeweiligen Stoffmengen der ILs von der Dichte der jeweiligen IL abhängig. Die ILs, die bei RT einen festen Aggregatzustand aufweisen, wurden zur Schmelze gebracht, anschließend mit dem Precursor versetzt und 5 min homogenisiert. Die ILs, die bei RT einen flüssigen Aggregatzustand aufweisen, wurden bei RT mit dem Precursor versetzt und für 5 min homogenisiert. Anschließend wurde das IL-Precursor Gemisch in der Synthese-Mikrowelle folgendem Reaktionsprogramm ausgesetzt (Tabelle 6.2).

**Tabelle 6.2:** Reaktionsprogramm der Partikelsynthese mit 5 min und 30 min bei 170 °C in der Synthese-Mikrowelle.

Temperatur	Zeit
100 °C	15 s
150 °C	5 s
170 °C	5 min / 30 min

Die entstandenen Partikel wurden anschließend mit Acetonitril (7 – 10 mL) unter Argon-Atmosphäre zentrifugiert (2000 rpm), um diese von Organik zu entfernen. Anschließend wurden die Partikel separiert und im Vakuum bei RT für 1 h getrocknet.



### 6.4.1.2 Konventionelle Thermolysen

Für die Synthese der Partikel mit konventioneller Thermolyse wurden 3,00 g (13,7 mmol)  $C_4mimBr$  bei 90 °C geschmolzen und mit 1,18 g (2,42 mmol)  $(Et_2Sb)_2Te$  versetzt und für 5 min homogenisiert. Die erhaltene homogene Emulsion wurde in einem Ölbad für 4 h bei 170 °C erhitzt. Die entstandenen Partikel wurden anschließend mit Acetonitril (7 – 10 mL) unter Argon-Atmosphäre zentrifugiert (2000 rpm), um diese von Organik zu entfernen. Anschließend wurden die Partikel separiert und im Vakuum bei RT für 1 h getrocknet.

## 6.4.2 Synthese von Bismuttellurid-Partikel

### 6.4.2.1 Darstellung in der Synthese-Mikrowelle

Zur Synthese der Bismuttellurid-Partikel in der Synthese-Mikrowelle wurden 1,70 g (1,95 mmol)  $C_4mimBiI_4$  in 5 ml  $C_4mimI$  gelöst und mit 1,5 mL Oleylamin unter Argon abgefüllt und homogenisiert. Die erhaltene rote homogene Emulsion wurde für 1 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden 1,24 g (3,47 mmol)  $(Et_3Si)_2Te$  in die Emulsion hinzugeben und folgendem Mikrowellen Programm ausgesetzt (Tabelle 6.3).

**Tabelle 6.3:** Reaktionsprogramm der  $Bi_2Te_3$  Partikelsynthese mit 20 min bei 170 °C in der Synthese-Mikrowelle.

Temperatur	Zeit
100 °C	15 sec
125 °C	5 sec
150 °C	20 min

Die schwarze kolloidale Lösung wurde anschließend mit Acetonitril (7 – 15 mL) und Hexan (2 mL) unter Argon-Atmosphäre zentrifugiert (2500 rpm), um diese von Organik zu entfernen. Anschließend wurden die Partikel separiert und im Vakuum bei RT für 1 h getrocknet

### 6.4.2.2 Konventionelle Thermolysen

Die  $Bi_2Te_3$  Partikel wurden durch konventionelle Thermolyse dargestellt, indem 3,40 g (3,90 mmol)  $C_4mimBiI_4$  in 10 mL  $C_4mimI$  gelöst und mit 3 mL Oleylamin versetzt wurden.

Die erhaltene rote homogene Emulsion wurde für 1 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wurden 1,24 g (3,47 mmol)  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in die Emulsion hinzugeben und für weitere 12 h bei 140 °C gerührt. Die schwarze kolloidale Lösung wurde anschließend mit Acetonitril (7 – 15 mL) und Hexane (2 mL) unter Argon-Atmosphäre zentrifugiert (2500 rpm), um diese von Organik zu entfernen. Anschließend wurden die Partikel separiert und im Vakuum bei RT für 1 h getrocknet.

### 6.5 Synthese der Edukte

#### 6.5.1 Tris(dimethylamin)bismutan ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ )<sup>[158]</sup>

Es wurden 4,50 g (14,5 mmol)  $\text{BiCl}_3$  und 2,18 g (0,043 mmol)  $\text{Li}(\text{NMe}_2)_2$ <sup>[159]</sup> in einem abgedunkelten Schlenkrohr vorgelegt und auf -40 °C gekühlt. Anschließend wurden 60 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und nach 5 min 15 mL THF in die Suspension hinzugegeben, die darauf 1 h bei -40 °C gerührt wurde. Nach weiteren 2 h rühren bei 0 °C wurde anschließend das Lösemittel im Vakuum bei 0 °C entfernt. Der orangene Rückstand wurde auf 40 °C erwärmt und im dynamischen Vakuum weiter sublimiert. Es wurden 2,75 g (56 %) gelbe kristalline Nadeln erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  in ppm (300 MHz, THF- $d_8$ ): 3,39 (s, 18 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### 6.5.2 Bis(triethylsilyl)telluran ( $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$ )<sup>[160]</sup>

Es wurden 12,76 g (100 mmol) Tellurpulver in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt und mit 75 mL THF versetzt. Die graue Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und über einen Tropftrichter wurden 200 mL einer 1 M  $\text{LiHBEt}_3$  Lösung in THF langsam zugegeben. Anschließend wurde die Suspension für 14 h bei RT gerührt. Das nun violette Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und mit 30,15 g (200 mmol)  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  über einen Tropftrichter versetzt. Dieses wurde für weitere 24 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt, wobei sich die Suspension braun verfärbt. Das Lösemittel wurde im Vakuum bei RT entfernt. Anschließend wurden 100 mL Pentan zu dem Rückstand hinzugegeben. Das ausgefallene  $\text{LiCl}$  wurde über eine P4-Fritte abfiltriert. Das Lösemittel wurde nochmals im Vakuum bei RT

entfernt und das erhaltene Rohprodukt (Badtemp.: 140 °C, Kopftemp.: 112 °C) destilliert. Es wurden 29,20 g (81 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**   $\delta$  in ppm (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1,63 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7,69$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2$ ). 1,02 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,66$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**   $\delta$  in ppm (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 9,0 ( $\text{CH}_3$ ), 8,7 ( $\text{CH}_2$ ).

### 6.5.3 Bis(diethylstibanyl)telluran $((\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te})^{[161]}$

Es wurden 1,30 g (10 mmol) Tellurpulver in einen 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt und mit 15 mL n-Pentan versetzt. Anschließend wurden 3,00 g (8,34 mmol)  $\text{Sb}_2\text{Et}_4^{[162],[96]}$  hinzugegeben. Die Suspension wurde unter Lichtausschluss bei RT für 48 h gerührt und anschließend über eine P4-Fritte mit Celite filtriert, wobei eine orange Lösung erhalten wurde. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurden 3,70 g (90 %) einer roten klaren Flüssigkeit erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**   $\delta$  in ppm (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1,72 - 1,84 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1,54 - 1,65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,31 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,70$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**   $\delta$  in ppm (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 14,0 ( $\text{CH}_3$ ), 8,1 ( $\text{CH}_2$ ).

### 6.5.4 *N,N*-Butyl-methylpyrrolidiniumchlorid ( $C_4C_1pyrCl$ )

Es wurden 50,24 g (0,59 mol) 1-Methylpyrrolidin und 65,72 g (0,71 mol) 1-Chlorbutan zu 200 mL Acetonitril gegeben und bei 70 °C für 72 h gerührt. Die rötliche Lösung wurde im Vakuum destillativ eingeeengt. Anschließend wurden 60 mL Acetonitril hinzugeben. Das viskose gelbe Öl wurde unter starkem Rühren langsam zu 500 mL 0 °C kaltem Ethylacetat hinzu getropft. Das Lösungsmittel wurde abkanüliert und der zurückbleibende gelbe Feststoff wurde mit 200 mL Ethylacetat gewaschen. Der Feststoff wurde zur Reinigung 2-mal in je 20 mL Acetonitril gelöst und zu 500 mL 0 °C kaltem Ethylacetat getropft. Anschließend wurde das Ethylacetat abkanüliert. Der beige Feststoff wurde im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 76,87 g  $C_4C_1pyrCl$  (73,31 %) in Form eines beigen, kristallinen Feststoffes erhalten.

$^1H$ -NMR  $\delta$  in ppm (200 MHz, DMSO- $d_6$ ): 3,51 (s, 1H), 3,43(d, 4H), 3,38 (t, 2H), 2,97 (s, 3H), 2,08 (s, 4H), 1,68 (m, 2H), 1,31 (m, 2H), 0,93 (t, 3H).

## 6.6 Synthese der Ionischen Flüssigkeiten

### 6.6.1 *N,N*-Butyl-methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (**C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrNTf<sub>2</sub>**)

Es wurden 10,66 g (0,064 mol) **C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrCl** und 18,95 g (0,066 mol) Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid in 80 mL HPLC Wasser aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 160 mL Dichlormethan versetzt und die organische Phase 3-mal mit je 20 mL HPLC Wasser chloridfrei gewaschen. Die organische Phase wurde mit 1 g Aktivkohle versetzt und für 72 h bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Es wurden 22,44 g **C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrNTf<sub>2</sub>** (88,50 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR**  $\delta$  in ppm (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 3,51 (s, 1H), 3,43(d, 4H), 3,38 (t, 2H), 2,97 (s, 3H), 2,08 (s, 4H), 1,68 (m, 2H), 1,31 (s, 2H), 0,93 (t, 3H).

### 6.6.2 Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (**P<sub>66614</sub>NTf<sub>2</sub>**)

Es wurden 16,48 g (0,032 mol) Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (**P<sub>66614</sub>Cl**) und 10,04 g (0,035 mol) Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid in 80 mL Dichlormethan suspendiert und für 72 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 mL HPLC Wasser versetzt und 3-mal mit je 10 ml HPLC Wasser chloridfrei gewaschen. Die organische Phase wurde mit 1 g Aktivkohle versetzt und weitere 72 h bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 15,85 g **P<sub>66614</sub>NTf<sub>2</sub>** (65,45 %) als klare viskose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR**  $\delta$  in ppm (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 3,30 (s, 2H), 2,16 (m, 8H), 1,24 (m, 48H), 0,88 (m, 12H).

### 6.6.3 1-Propyl-3-methylimidazoliumbromid (**C<sub>3</sub>mimBr**)

Es wurden 14,62 g (0,17 mol) 1-*N*-Methylimidazol und 26,52 g (0,19 mol) 1-Brompropan in 200 mL Acetonitril bei 100 °C für 3 d gerührt. Anschließend wurde bei RT 1 g Aktivkohle hinzugegeben und für weitere 4 d bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Das erhaltene leicht gelbliche Öl wurde im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 26,01 g **C<sub>3</sub>mimBr** (75 %) als gelbliches viskoses Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 9,19 (s, 1H), 7,83 (s, 1H), 7,73 (s, 1H), 4,23 (t, 2H), 3,93-3,80 (m, 3H), 1,90-1,71 (m, 2H), 0,90 (t, 3H).

### 6.6.4 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (**C<sub>4</sub>mimCl**)

Es wurden 67,60 g (0,73 mol) 1-Chlorbutan und 50,08 g (0,61 mol) 1-*N*-Methylimidazol in 200 mL Acetonitril gegeben. Die Lösung wird bei 70 °C für 72 h unter gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das viskose gelbe Öl mit 20 mL Acetonitril versetzt und unter starkem Rühren langsam zu 500 mL 0 °C kaltem Ethylacetat hinzuge tropft. Das Lösungsmittel wurde abkanüliert und der zurückbleibende Feststoff erneut mit 200 mL Ethylacetat gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 65,15 g **C<sub>4</sub>mimCl** (61.34 %) als weiß-kristalliner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 9,52 (s, 1H), 7,69 (s, 1H), 7,63 (s, 1H), 4,19 (t, 2H), 3,87(s, 3H), 1,85-1,76 (m, 2H), 1,46-1,22 (m, 2H), 0,88 (t, 3H).

### 6.6.5 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid (**C<sub>4</sub>mimBr**)

Es wurden 12,33 g (0,09 mol) 1-*N*-Methylimidazol und 15,36 g (0,11 mol) 1-Brombutan in 25 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde für 5 d bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei RT im Vakuum destillativ entfernt. Der viskose Rückstand wurde unter starkem Rühren langsam zu 150 mL 0 °C kaltem Ethylacetat hinzuge tropft. Anschließend wurde das Lösungsmittel abkanüliert und der erhaltene weiße Feststoff im Vakuum bei 50 °C

für 48 h getrocknet. Es wurden 65,15 g **C<sub>4</sub>mimBr** (61,34 %) als weiß-kristalliner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR**  $\delta$  in ppm (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 9,01 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 7,57 (s, 1H), 4,07 (t, 2H), 3,81 (s, 3H), 1,88-1,64 (m, 2H), 1,33-1,17 (m, 2H), 0,90 (t, 3H).

#### 6.6.6 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid (**C<sub>4</sub>mimI**)

Es wurden 22,66 g (0,28 mol) 1-*N*-Methylimidazol in einem abgedunkelten 500-mL-Schlenkkolben unter Argon in 100 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und langsam mit 35 mL 57,05 g (0,31 mol) 1-Iodbutan versetzt. Die Lösung wurde für 1 h im Eisbad bei 0 °C gerührt. Danach wurde das Eisbad entfernt und für weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei RT im Vakuum destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit 2-mal mit je 150 mL Ethylacetat gewaschen. Die ölige Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 61,1 g **C<sub>4</sub>mimI** (82 %) als leicht gelbliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR**  $\delta$  in ppm (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 9,17 (s, 1H), 7,78 (s, 2H), 7,61 (s, 1H), 4,18 (t, 2H), 3,86 (s, 3H), 1,81-1,61 (m, 2H), 1,31-1,14 (m, 2H), 0,89 (t, 3H).

#### 6.6.7 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (**C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>**)

Es wurden 10,48 g (0,060 mol) **C<sub>4</sub>mimCl** und 18,95 g (0,066 mol) Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid in 80 mL HPLC Wasser gelöst und für 24 h bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 160 ml Dichlormethan und 20 ml HPLC Wasser versetzt. Anschließend wurde die organische Phase 3-mal mit je 10 ml HPLC Wasser chloridfrei gewaschen. Die organische Phase wurde mit 1 g Aktivkohle versetzt und bei RT für weitere 72 h gerührt. Anschließend wurde die klare farblose Flüssigkeit im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 21,08 g **C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>** (84 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR**  $\delta$  in ppm (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 9,09 (s, 1H), 7,69 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 4,16 (t, 2H), 3,84 (s, 3H), 1,87-1,76 (m, 2H), 1,41-1,25 (m, 2H), 0,90 (t, 3H).

### 6.6.8 1-Butyl-3-methylimidazolium tetraiodobismutat ([C<sub>4</sub>mim]<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>])

Es wurden 14,91 g (0,561 mol) C<sub>4</sub>mimI und 27,57 g (0,468 mol) Bismut(III)iodid zu 500 mL Ethanol gegeben und bei RT für 5 d gerührt. Anschließend wurde die orange Suspension unter Reflux für 1 h umkristallisiert und durch eine Filterkanüle gefiltert. Die erhaltenen Kristalle wurden 2-mal mit je 10 mL Ethanol bei RT gewaschen und isoliert. Es wurden 30,87 g [C<sub>4</sub>mim]<sub>3</sub>[Bi<sub>3</sub>I<sub>12</sub>] (77,16 %) in Form vom roten Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR δ in ppm (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,11 (s, 1H), 7,73 (dt, <sup>1</sup>J = 20,2 Hz, J<sub>2</sub> = 1,8 Hz, 2H), 4,16 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 3,85 (s, 3H), 1,76 (m, 2H), 1,29 (m, 2H), 0,93 (t, J = 7,3 Hz, 3H).

EDX: Bi: 19,79 At% ± 0,95 At%, I: 80,21 At% ± 1,74 At%.

Smp: 98 °C.

### 6.6.9 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbromid (C<sub>5</sub>mimBr)

Es wurden 14,09 g (0,172 mol) 1-N-Methylimidazol und 28,50 g (0,189 mol) 1-Brompentan in 200 mL Acetonitril gelöst und für 3 d bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde 1 g Aktivkohle in die Lösung gegeben und für weitere 4 d bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das leicht gelbliche Öl im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 37,01 g C<sub>5</sub>mimBr (93 %) als gelbliches Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR δ in ppm (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,22 (s, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,62 (s, 1H), 4,26 (t, 2H), 3,93 (s, 3H), 1,92-1,70 (m, 2H), 1,43-1,04 (m, 4H), 0,91 (t, 3H).

### 6.6.10 1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid (C<sub>6</sub>mimBr)

Es wurden 13,30 g (0,162 mol) 1-N-Methylimidazol und 29,40 g (0,178 mol) 1-Bromhexan in 200 mL Acetonitril gelöst und für 3 d bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde 1 g Aktivkohle zur Lösung gegeben und für weitere 4 d bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das



gelbliche Öl im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 35,41 g **C<sub>6</sub>mimBr** (88 %) als gelbliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,21 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 4,27 (t, 2H), 3,93 (s, 3H), 1,91-1,61 (m, 2H), 1,43-1,12 (m, 6H), 1,00 (t, 3H).

#### 6.6.11 1-Heptyl-3-methylimidazoliumbromid (C<sub>7</sub>mimBr)

Es wurden 12,32 g (0,15 mol) 1-*N*-Methylimidazol und 29,55 g (0,165 mol) 1-Bromheptan in 200 mL Acetonitril gelöst und für 4 d bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde 1 g Aktivkohle zur Lösung gegeben und für weitere 4 d bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das gelbliche Öl im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 35,09 g **C<sub>7</sub>mimBr** (90 %) als gelbliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,22 (s, 1H), 7,84 (s, 1H), 7,64 (s, 1H), 4,26 (t, 2H), 3,91 (s, 3H), 1,91-1,64 (m, 2H), 1,32-1,13 (m, 8H), 0,91 (t, 3H).

#### 6.6.12 1-Methyl-3-octylimidazoliumbromid (C<sub>8</sub>mimBr)

Es wurden 20,60 g (0,25 mol) 1-*N*-Methylimidazol und 55,50 g (0,29 mol) 1-Bromoctan in 200 mL Acetonitril gelöst und für 3 d bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde 1 g Aktivkohle zur Lösung gegeben und für weitere 4 d bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das gelbliche Öl im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 42,7 g **C<sub>8</sub>mimBr** (73 %) als gelbliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,177 (s, 1H), 7,83 (s, 1H), 7,65 (s, 1H), 4,25 (t, 2H), 3,92-3,78 (s, 3H), 1,87 (m, 2H), 1,33-1,15 (m, 10H), 0,93 (t, 3H).

**6.6.13 1,3-Dibutyl-1,3-imidazoliumbromid (C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>imBr)**

Es wurden 10,0 g (0,081 mol) 1-Butylimidazol und 22,08 g (0,161 mol) 1-Brombutan in 70 mL Acetonitril gelöst und für 4 d refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der gelbliche ölige Rückstand wurde mit 20 mL Acetonitril gewaschen und mit 1 g Aktivkohle versetzt und für weitere 12 h bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das gelbliche Öl im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 20,09 g **C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>imBr** (95,45 %) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10,39 (s, 1H), 7,50 (s, 2H), 4,28 (t, J = 7,3 Hz, 4H), 1,79-1,93 (m, J = 10,4 Hz, 4H), 1,23-1,34 (m, J = 7,5 Hz, 4H), 0,86 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** δ in ppm (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 136,0, 122,4, 48,5, 31,3, 18,7, 13,3.

**MS (FAB<sup>+</sup>)**: m/z = 181,2 (100 %, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 441,2 (87 %, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup> - Br<sup>-</sup>).

**Elementaranalyse**: berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub> (M = 261,20 g/mol) C 50,58, H 8,10, N 10,72; gemessen C 50,03, H 9,67, N 10,68.

**6.6.14 1,3-Dihexyl-1,3-imidazoliumbromid (C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>imBr)**

Es wurden 10,0 g (0,065 mol) 1-Hexylimidazol und 21,70 g (0,131 mol) 1-Bromhexan in 50 mL Acetonitril gelöst und für 4 d refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der gelbliche ölige Rückstand wurde mit 20 mL Acetonitril und mit 1 g Aktivkohle versetzt und für weitere 12 h bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das gelbliche Öl im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 12,40 g **C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>imBr** (59,48 %) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10,27 (s, 1H), 7,46 (s, 2H), 4,27 (t, 4H), 2,02-1,58 (m, 4H), 1,22 (m, 12H), 0,77 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** δ in ppm (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 136, 122,5, 48,8, 30,5, 29,2, 25,1, 21,9, 13,8.

**MS (FAB<sup>+</sup>)**: m/z = 237,2 (100 %, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 553,3 (67 %, C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup> - Br<sup>-</sup>).

**Elementaranalyse**: berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>BrN<sub>2</sub> (M = 317,31 g/mol) C 56,78, H 9,21, N 8,83; gemessen: C 56,47, H 11,71, N 8,85.

**6.6.15 1,3-Dioctyl-1,3-imidazoliumbromid (C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>imBr)**

Es wurden 10,0 g (0,055 mol) 1-Octylimidazol und 21,40 g (0,111 mol) 1-Bromooctanin in 50 mL Acetonitril gelöst und für 4 d refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der gelbliche ölige Rückstand wurde mit 20 mL Acetonitril und mit 1 g Aktivkohle versetzt und für weitere 12 h bei RT gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das gelbliche Öl im Vakuum bei 50 °C für 48 h getrocknet. Es wurden 19,45 g **C<sub>8</sub>C<sub>8</sub>imBr** (93,83 %) als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** δ in ppm (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,33 (s, 1H), 7,83 (s, 2H), 4,17 (t, J = 7,1 Hz, 4H), 1,90-1,65 (m, 4H), 1,42-0,98 (m, 20H), 0,84 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** δ in ppm (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 136,0, 122,5, 48,8, 31,1, 29,3, 28,5, 28,3, 25,4, 22,0, 13,9.

**MS (FAB<sup>+</sup>)**: m/z = 293,3 (100 %, C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 665,5 (70 %, C<sub>38</sub>H<sub>74</sub>N<sub>42</sub><sup>+</sup> - Br<sup>-</sup>).

**Elementaranalyse**: berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>BrN<sub>2</sub> (M = 373,41 g/mol): C 61,11, H 9,99, N 7,50; gemessen: C 60,73, H 11,76, N 7,93.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Gukelberger-Felix, in *"Nanopartikel in Lebensmitteln: Fragwürdige Winzlinge"*, Spiegel Online Gesundheit, **05.02.2015**.
- [2] A. Stein, in *"Bald wissen wir, wann wir Nanopartikel mitessen"*, Die Welt, **20.11.2014**.
- [3] C. Vorbeck, in *"Nanopartikel in Sonnenschutzmitteln nachweisen"*, Fraunhofer-Presseinformation, **03.08.2015**.
- [4] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1362-1395.
- [5] M. R. Buck, R. E. Schaak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6154-6178.
- [6] BUND, in *Was bedeutet "Nano"?*, Bund für Umwelt und Naturschutz BUND.net, **Okt. 2015**.
- [7] DaNa2.0, in *"Daten und Wissen zu Nanomaterialien"*, <http://www.nanopartikel.info/>, **Okt. 2015**.
- [8] W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **1986**, 58, 533-606.
- [9] B. D. Fahlman, *Materials chemistry*, Springer-Verlag, Dordrecht, **2007**.
- [10] W. R. Fahrner, *Nanotechnology and Nanoelectronics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2005**.
- [11] M. Lorenzo, A. Giovanni, B. Elisa, G. Diego, P. Andrea, G. Erik, L. Carlo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, 46, 423001.
- [12] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 664-682; und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 654-670.
- [13] R. G. Hobbs, N. Petkov, J. D. Holmes, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1975-1991.
- [14] B. Niko, J. Jurij, W. Sascha, B. Stephan, *Nanotechnology* **2009**, 20, 445603.
- [15] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4714-4745.
- [16] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 653-664.
- [17] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 4630-4660.

- [18] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1043-1053.
- [19] H. Bönnemann, Ryan M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2455-2480.
- [20] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [21] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847-4854.
- [22] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60-103.
- [23] P. G. Vekilov, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5007-5019.
- [24] G. Xiao, Y. Wang, J. Ning, Y. Wei, B. Liu, W. W. Yu, G. Zou, B. Zou, *RSC Advances* **2013**, *3*, 8104-8130.
- [25] M. H. Huang, P.-H. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 14-24.
- [26] G. Bühler, D. Thölmann, C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2224-2227.
- [27] Y. Xia, X. Xia, H.-C. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7947-7966.
- [28] J. N. Lalena, D. A. Cleary, *Principles of Inorganic Materials Design*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [29] J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780-1804.
- [30] J. Ba, D. Fattakhova Rohlfing, A. Feldhoff, T. Brezesinski, I. Djerdj, M. Wark, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2848-2854.
- [31] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7437-7442.
- [32] M. Shukla, N. Srivastava, S. Saha, *J. Mol. Struct.* **2010**, *975*, 349-356.
- [33] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [34] T. Welton, *Green Chem.* **2011**, *13*, 225-225.
- [35] H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, T. Welton, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780-7802.
- [36] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164.
- [37] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chem.* **2006**, *8*, 621-629.

- [38] S. J. Pas, M. S. Dargusch, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12033-12040.
- [39] P. M. Dean, J. Turanjanin, M. Yoshizawa-Fujita, D. R. MacFarlane, J. L. Scott, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1137-1145.
- [40] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- [41] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. Saint-Petersbourg* **1914**, 405-422.
- [42] F. Hurley, P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207-212.
- [43] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264-3265.
- [44] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323-327.
- [45] J. Wilkes, J. Levisky, R. Wilson, C. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263 - 1264.
- [46] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, *1*, 223-236.
- [47] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357-6426.
- [48] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789b und *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945.
- [49] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192-5200.
- [50] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954-964.
- [51] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnson, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Comm.* **2003**, 1636-1637.
- [52] J. A. J. Kärkkäinen, R. S. Laitinen, and M. K. Lajunen, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 763-770.
- [53] P. Suarez, A.Z., S. Einloft, J. Dullius, E.L., R. de Souza, F., J. Dupont, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626-1639.
- [54] S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, X. Zhang, S. Li, *Ionic Liquids: Physicochemical Properties*, Elsevier B. V., **2009**.
- [55] M. Shapouri Ghazvini, G. Pulletikurthi, Z. Liu, A. Prowald, S. Zein El Abedin, F. Endres, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 1453-1461.
- [56] Q. X. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 1352-1356.

- [57] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2084.
- [58] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- [59] H. Matsumoto, T. Matsuda, *Electrochemistry* **2002**, 70, 190-194.
- [60] A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *Chem. Commun.* **2003**, 572-573.
- [61] A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10276-10277.
- [62] S. N. V. K. Aki, A. M. Scurto, J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 5574-5585.
- [63] W. Kantlehner, K. Edelmann, A. Gissel, O. Scherr, J. Vetter, M. Wezstein, G. Ziegler, J. Mezger, B. Iliev, *Acta Chim. Slov.* **2009**, 56, 612-621.
- [64] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508-3576.
- [65] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16474-16481.
- [66] K. Stappert, Dissertation thesis, Ruhr-Universität Bochum **2014**.
- [67] K. Stappert, D. Ünal, E. T. Spielberg, A.-V. Mudring, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 752-758.
- [68] URL: <http://www.mpoweruk.com/semiconductors.htm>, **Okt. 2015**.
- [69] J. N. C. Lopes, A. A. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3330-3335.
- [70] C. Lorbeer, J. Cybińska, A.-V. Mudring, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1040-1048.
- [71] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441-2452.
- [72] M. Giovanna, J. D. Scholten, T. de Vargas, S. R. Teixeira, L. H. Ronchi, J. Dupont, *Int. J. of Nanotechnology* **2007**, 4, 541-563.
- [73] K. Richter, A. Birkner, A.-V. Mudring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7136-7141.
- [74] K. Richter, A. Birkner, A.-V. Mudring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2431-2435.
- [75] M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2003**, 5, 181-186.
- [76] M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 24, 288-305.

- [77] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8768-8792 und *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8616-8639.
- [78] K. A. Borup, J. de Boor, H. Wang, F. Drymiotis, F. Gascoin, X. Shi, L. Chen, M. I. Fedorov, E. Muller, B. B. Iversen, G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 423-435.
- [79] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597-602.
- [80] C. J. Rao, R. V. Krishnan, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 937-943.
- [81] L. E. Bell, *Science* **2008**, *321*, 1457-1461.
- [82] L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 251-268.
- [83] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *489*, 414-418.
- [84] M. Battiato, J. M. Tomczak, Z. Zhong, K. Held, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 236603.
- [85] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229-2232.
- [86] L. Hicks, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12727-12731.
- [87] L. Hicks, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 16631-16634.
- [88] R. Y. Wang, J. P. Feser, J.-S. Lee, D. V. Talapin, R. Segalman, A. Majumdar, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2283-2288.
- [89] W. Shi, L. Zhou, S. Song, J. Yang, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1892-1897.
- [90] J. Yang, W. Zhu, X. Gao, S. Bao, X. Fan, X. Duan, J. Hou, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4599-4604.
- [91] S. Heimann, S. Schulz, J. Schaumann, A. Mudring, J. Stotzel, F. Maculewicz, G. Schierning, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10375-10380.
- [92] A. I. Hochbaum, C. Renkun, R. D. Delgado, L. Wenjie, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, Y. Peidong, *Nature* **2008**, *451*, 163-167.
- [93] X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, M. Niino, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 012102.
- [94] W. Shi, J. Yu, H. Wang, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16490-16491.



- [95] G. Bendt, S. Schulz, S. Zastrow, K. Nielsch, *Chem. Vap. Deposition* **2013**, *19*, 235-241.
- [96] S. Schulz, S. Heimann, J. Friedrich, M. Engenhorst, G. Schierning, W. Assenmacher, *Chem. Mat.* **2012**, *24*, 2228-2234.
- [97] T. Alammar, A.-V. Mudring, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1796-1804.
- [98] C. Lorbeer, J. Cybinska, A.-V. Mudring, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 571-573.
- [99] J. Cybinska, C. Lorbeer, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9505-9508.
- [100] P. Ghosh, S. Tang, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8640-8644.
- [101] K. Richter, T. Baecker, A.-V. Mudring, *Chem. Comm.* **2009**, 301-303.
- [102] G. Bendt, A. Weber, S. Heimann, W. Assenmacher, O. Prymak, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14272-14280.
- [103] S. L. Benjamin, C. H. de Groot, C. Gurnani, A. L. Hector, R. Huang, E. Koukharenko, W. Levason, G. Reid, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4865-4869.
- [104] G. O. Siqueira, A. de Oliveira Porto, M. M. Viana, H. V. da Silva, Y. G. de Souza, H. W. A. da Silva, G. M. de Lima, T. Matencio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16236-16241.
- [105] N. Bahlawane, F. Reilmann, S. Schulz, D. Schuchmann, K. Kohse-Hoinghaus, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2008**, *19*, 1336-1342.
- [106] D. Schiferl, *Rev. Sci. Instrum.* **1977**, *48*, 24-30.
- [107] Y. Mozharivskyj, A. O. Pecharsky, S. Bud'ko, G. J. Miller, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1580-1589.
- [108] C. Bach, E. Baumann, *Festigkeitseigenschaften und Gefügebilder der Konstruktionsmaterialien*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **1915**.
- [109] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2833-2839.
- [110] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593-16600.
- [111] M. Krbal, A. V. Kolobov, P. Fons, J. Haines, A. Pradel, M. Ribes, A. A. Piarristeguy, C. Levelut, R. Le Parc, V. Agafonov, M. Hanfland, J. Tominaga, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 024105.
- [112] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893-3946.

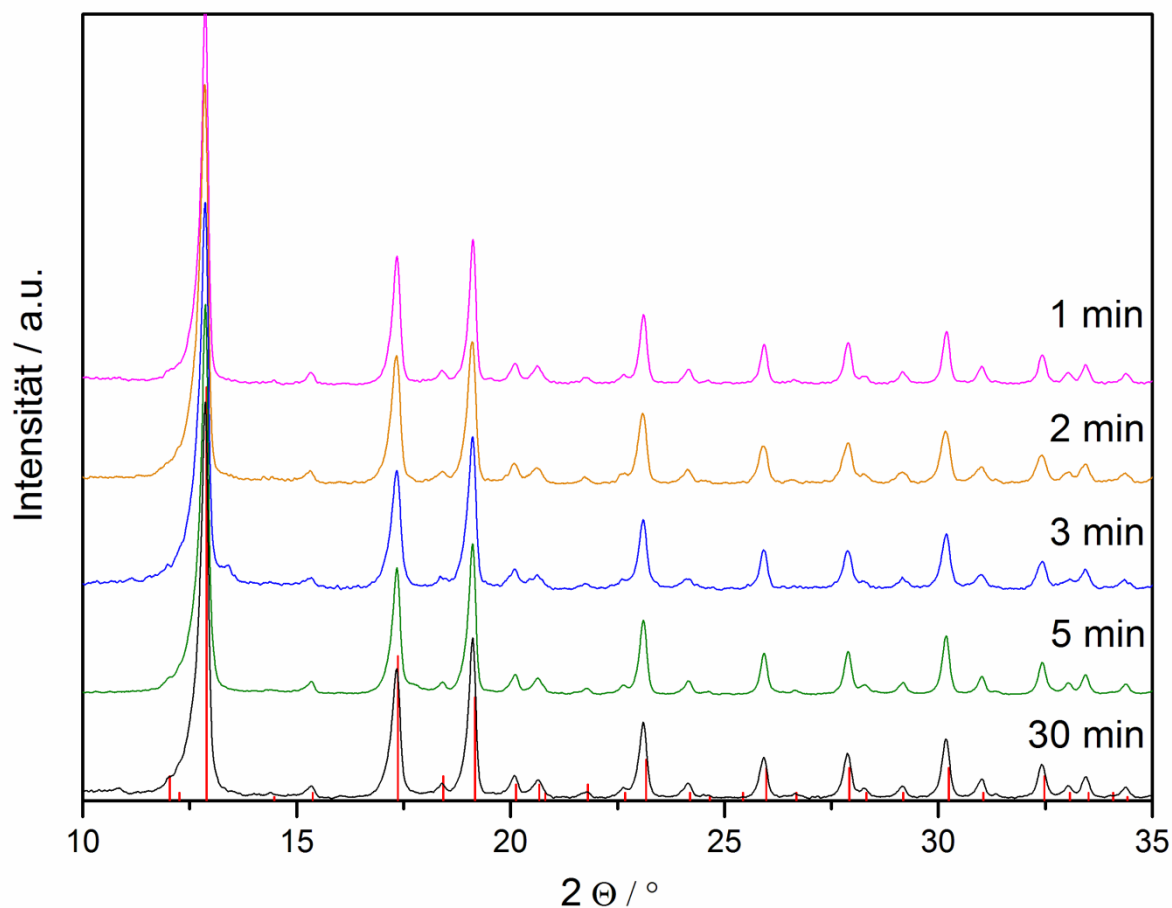
- [113] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 105-114.
- [114] R. J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 233-240.
- [115] S. Sun, J. Peng, R. Jin, S. Song, P. Zhu, Y. Xing, *J. Alloys Compd.* **2013**, 558, 6-10.
- [116] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, Taylor & Francis, **2010**.
- [117] A. Weiß, *Rheol. Acta* **1962**, 2, 292-304.
- [118] G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. M. Alves, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 193-204.
- [119] X. Wang, C. S. Vogel, F. W. Heinemann, P. Wasserscheid, K. Meyer, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1974-1988.
- [120] U. Hofmann, *Kolloid-Z.* **1952**, 125, 86-99.
- [121] G. Gupta, J. Kim, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8209-8211.
- [122] R. J. Mehta, Y. Zhang, H. Zhu, D. S. Parker, M. Belley, D. J. Singh, R. Ramprasad, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nano Lett.* **2012**, 12, 4523-4529.
- [123] G. A. Slack, in *Handbook of Thermoelectrics* (Ed.: D. M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, **1995**, p. 407.
- [124] J. Horák, K. Čermák, L. Koudelka, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, 47, 805-809.
- [125] C. Schumacher, K. G. Reinsberg, L. Akinsinde, S. Zastrow, S. Heiderich, W. Toellner, G. Rempelberg, C. Detavernier, J. A. C. Broekaert, K. Nielsch, J. Bachmann, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 345-352.
- [126] R. S. Dickson, K. D. Heazle, G. N. Pain, G. B. Deacon, B. O. West, G. D. Fallon, R. S. Rowe, P. W. Leech, M. Faith, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 131-139.
- [127] L. Liebe, *Ann. Phys.* **1965**, 7, 179-183.
- [128] P. E. Hopkins, P. T. Rakich, R. H. Olsson, I. F. El-kady, L. M. Phinney, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 161902.
- [129] R. Jin, G. Chen, J. Pei, H. Xu, Z. S. Lv, *RSC Advances* **2012**, 2, 1450.
- [130] URL: <http://xpssimplified.com/knowledgebase.php>, **Aug. 2015**.
- [131] URL: <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>, **Aug. 2015**.
- [132] M. K. Bahl, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 36, 485-491.

- 
- [133] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1*, John Wiley & Sons, New York, **1993**.
- [134] S. S. Garje, D. J. Eisler, J. S. Ritch, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3120-3121.
- [135] J.-S. Yang, P.-F. Zuo, S.-Y. Zhang, B.-K. Jin, Y.-P. Tian, J.-X. Yang, *J. Alloys Compd.* **2013**, *565*, 73-78.
- [136] L. S. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 227-229.
- [137] G. Ghosh, *J. Phase Equilib.* **1994**, *15*, 349-360.
- [138] C. Jin, G. Zhang, T. Qian, X. Li, Z. Yao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1430-1432.
- [139] H. J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc.* **1958**, *71*, 633.
- [140] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, *Br. J. Appl. Phys.* **1954**, *5*, 386.
- [141] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga, *Physics of the Solid State* **1999**, *41*, 679.
- [142] K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling, H. Böttner, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 713-731.
- [143] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 3045-3067.
- [144] V. Stavila, D. B. Robinson, M. A. Hekmaty, R. Nishimoto, D. L. Medlin, S. Zhu, T. M. Tritt, P. A. Sharma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6678-6686.
- [145] J. Waters, D. Crouch, J. Raftery, P. O'Brien, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3289-3298.
- [146] S. Schulz, S. Heimann, K. Kaiser, O. Prymak, W. Assenmacher, J. T. Brüggemann, B. Mallick, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14326-14333.
- [147] S. Mourdikoudis, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465-1476.
- [148] T. L. Anderson, H. B. Krause, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 1307-1310.
- [149] H. Kirschner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg+Teubner-Verlag, Braunschweig, **1990**.
- [150] P. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, W.H. Freeman and Company, New York, **2005**.
- [151] S. Flegler, J. Heckmann, K. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer-Verlag, Heidelberg, **1993**.

- [152] S. P, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert-Verlag, Renningen, **1994**.
- [153] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- [154] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, G. C., *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner-Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [155] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Teubner-Verlag, Leipzig, **1994**.
- [156] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344, **1979**.
- [157] A. S. Pashinkin, A. S. Malkova, M. S. Mikhailova, *Russ. J. Phys. Chem.* **2008**, 82, 878-879.
- [158] C. J. Carmalt, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 98-101.
- [159] F. Ando, T. Hayashi, K. Ohashi, J. Koketsu, *J. inorg nucl. Chem.* **1975**, 37, 2011-2013.
- [160] M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1354-1356.
- [161] H. J. Breuning, H. Jawad, *J. Org. Chem.* **1984**, 277, 257-260.
- [162] H. A. Meinema, H. F. Martens, J. G. Noltes, *J. Organometal. Chem.* **1973**, 51, 223-230.

## 8 Anhang

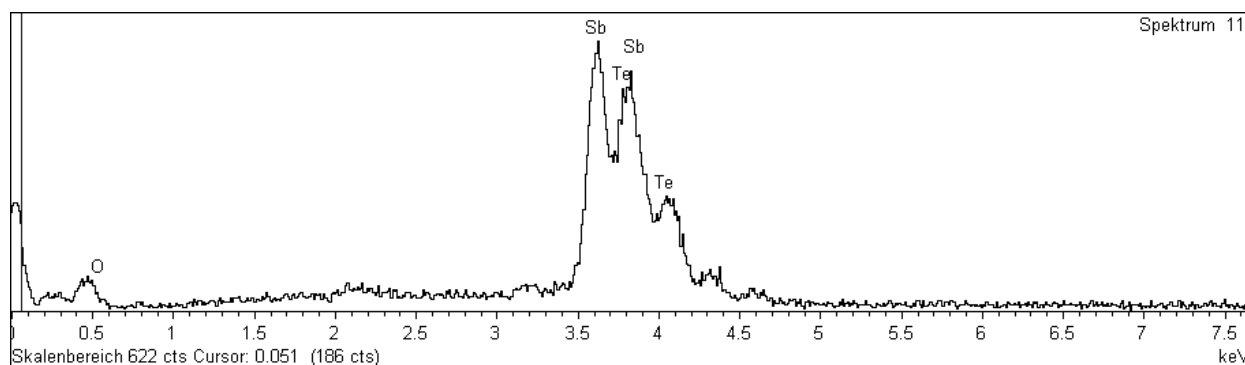
### 8.1 Bilder und Diagramme



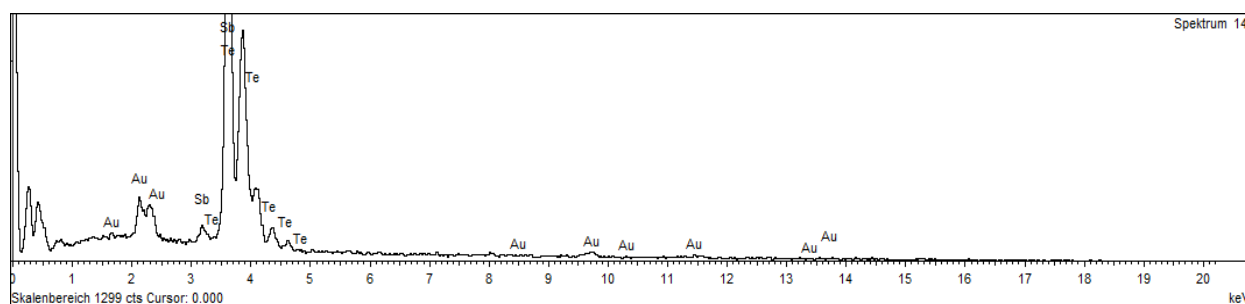
**Abb. 8.1:** PXRD-Aufnahmen der Vorversuche zur Bestimmung der Reaktionszeit/Ausbeuten-Verhältnis der Synthetisierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Partikeln mit ihren unterschiedlichen Mikrowellenreaktionszeit und Ausbeuten: 1 min: 68 %, 2 min: 73 %, 3 min: 78 %, 5 min: 85 %, 30 min: 86 %. ). Ref.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : PDF [015-874].

### 8.1.1 EDX-Spektren der hergestellten $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver

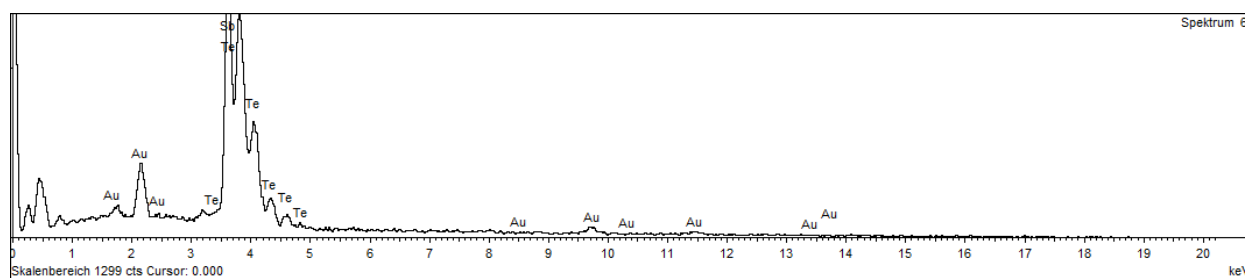
Hier werden die EDX-Spektren der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulvern abgebildet. Die EDX-Spektren wurden auf einem Kohlenstoff-Klebepad präpariert und mit Gold besputtert. Die verwendeten Probenträger bestehen aus einer Messinglegierung. In keinem der EDX-Spektren sind IL-Spezifische Signale (Cl, Br, F, S, P) zu beobachten.



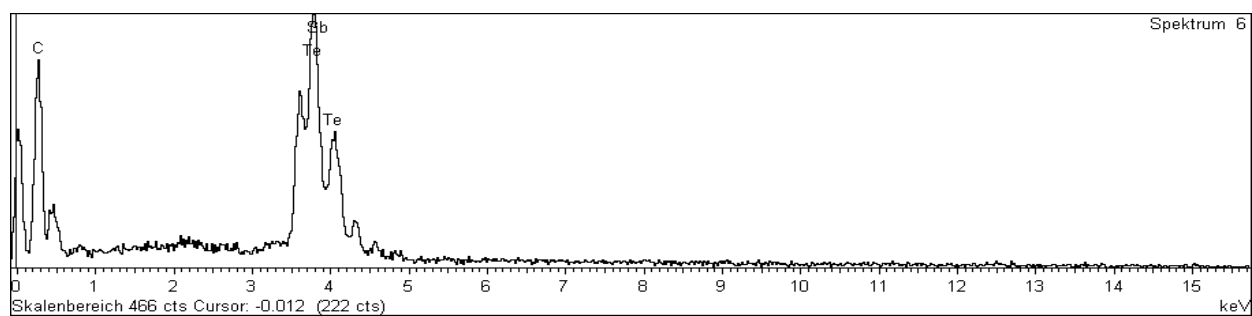
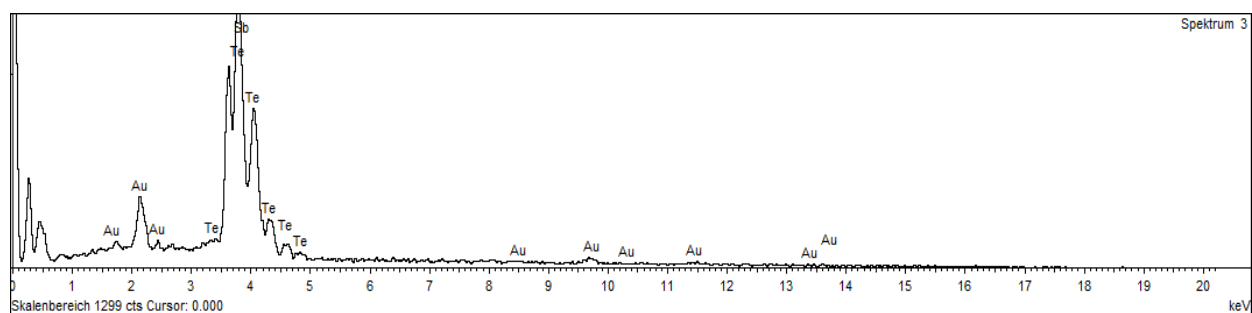
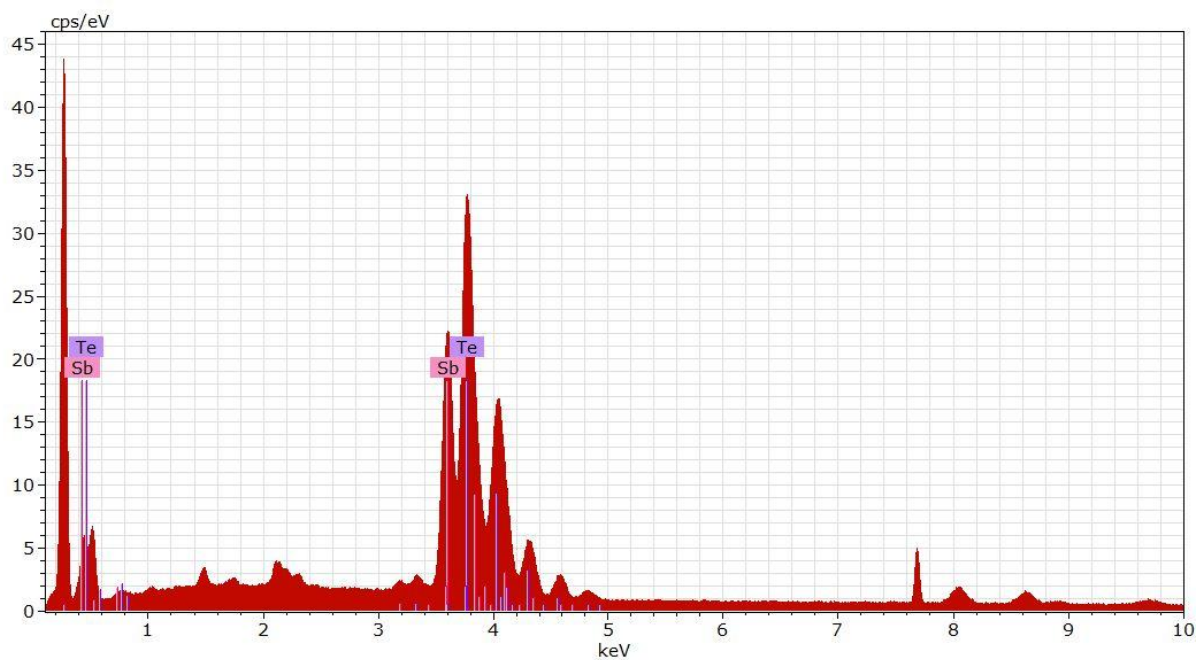
**Abb. 8.2:** EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in  $\text{P}_{66614}\text{NTf}_2$ .

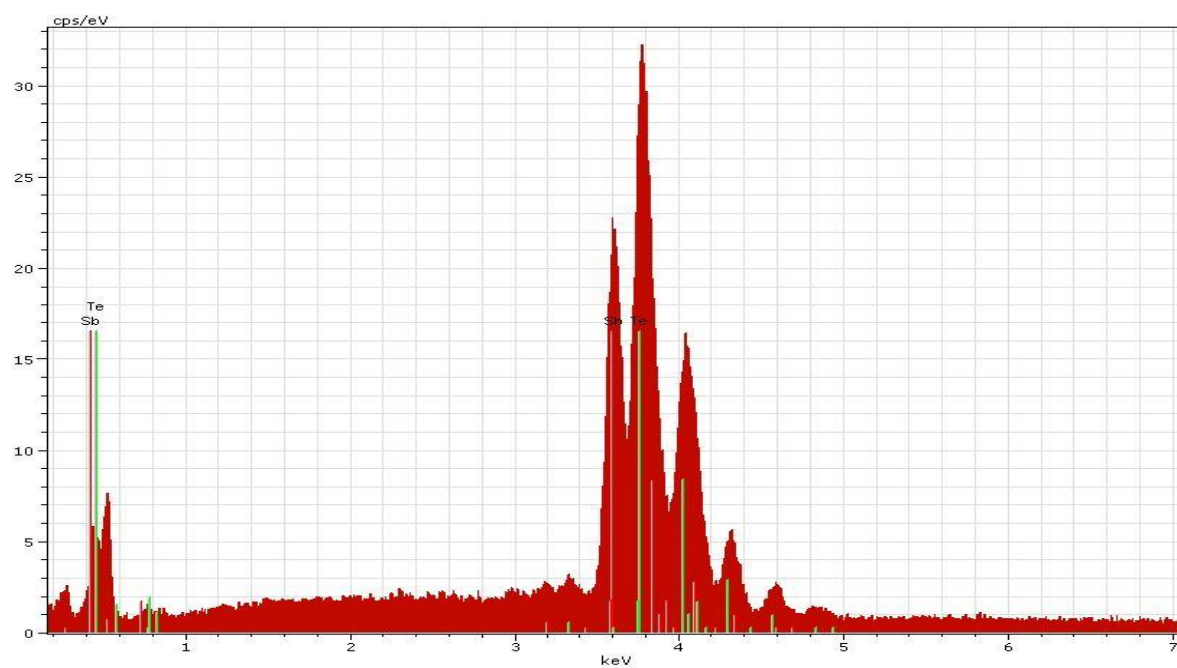


**Abb. 8.3:** EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in  $\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrNTf}_2$ .

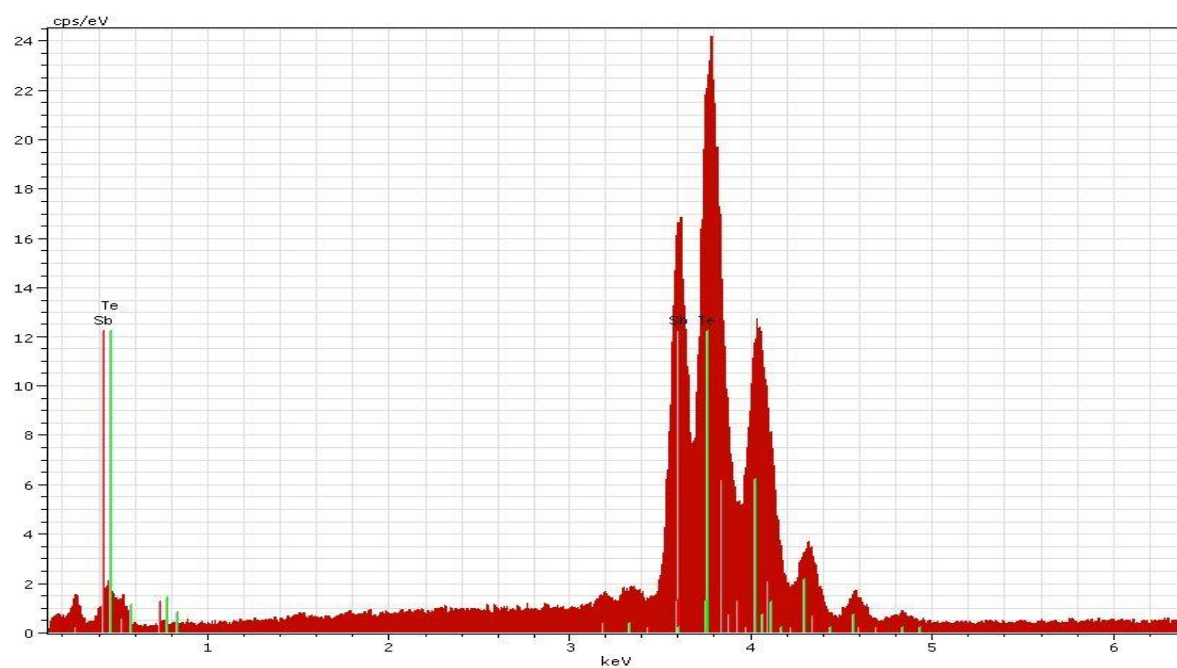


**Abb. 8.4:** EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ .

Abb. 8.5: EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in C<sub>4</sub>mimCl.Abb. 8.6: EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in C<sub>4</sub>mimBr.Abb. 8.7: EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in C<sub>4</sub>mimCl mit den relevanten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Signalen.

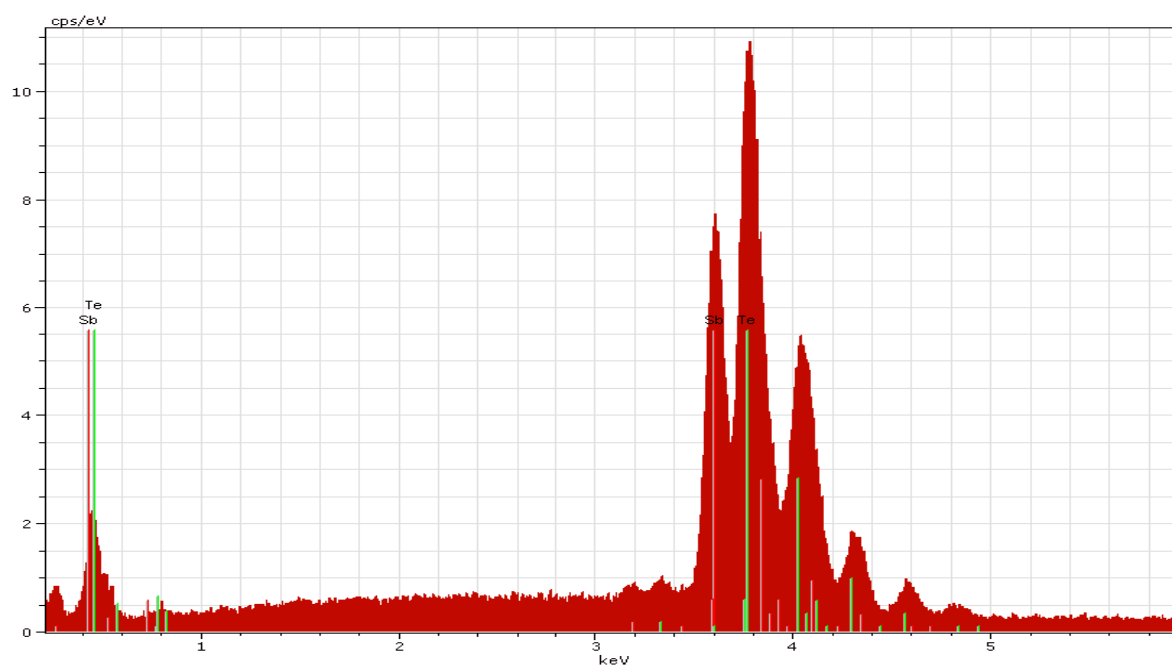


**Abb. 8.8:** EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in  $C_4mimBr$  mit den relevanten  $Sb_2Te_3$ -Signalen.

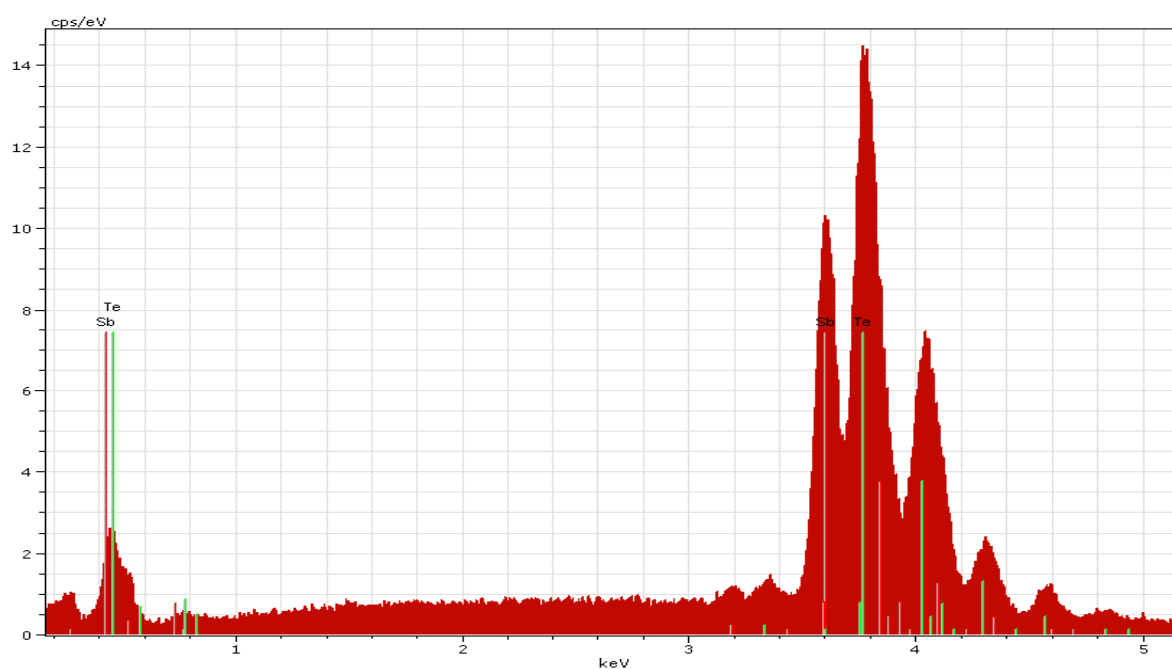


**Abb. 8.9:** EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in  $C_4mimNTf_2$  mit den relevanten  $Sb_2Te_3$ -Signalen.





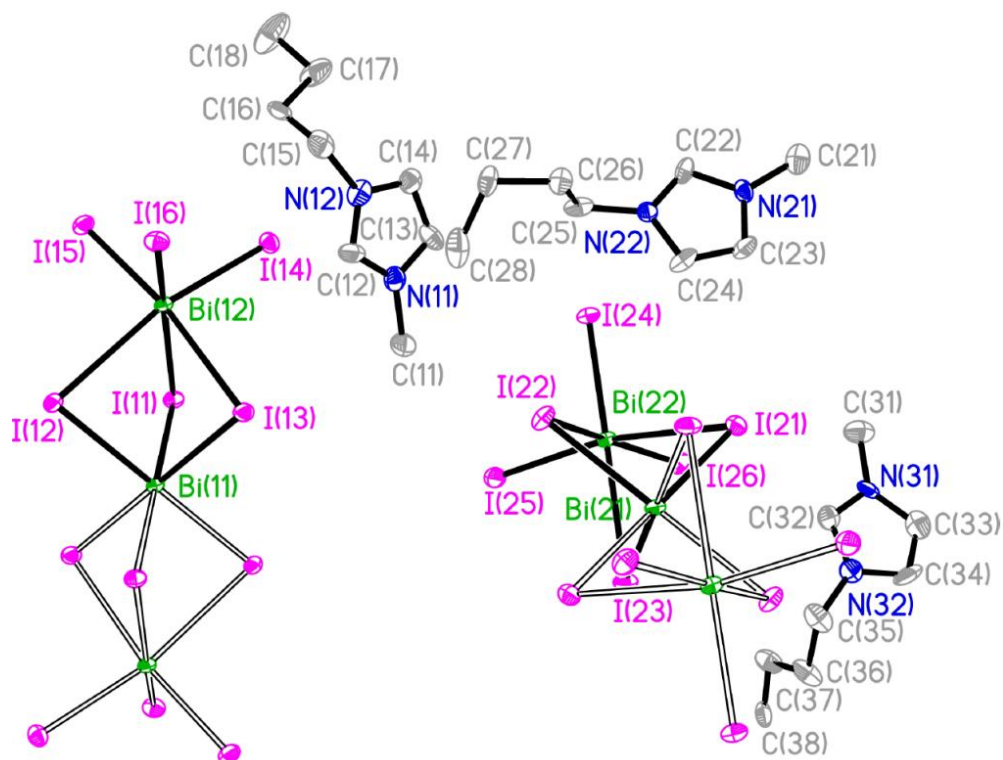
**Abb. 8.10:** EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in  $P_{66614}NTf_2$  mit den relevanten  $Sb_2Te_3$ -Signalen.



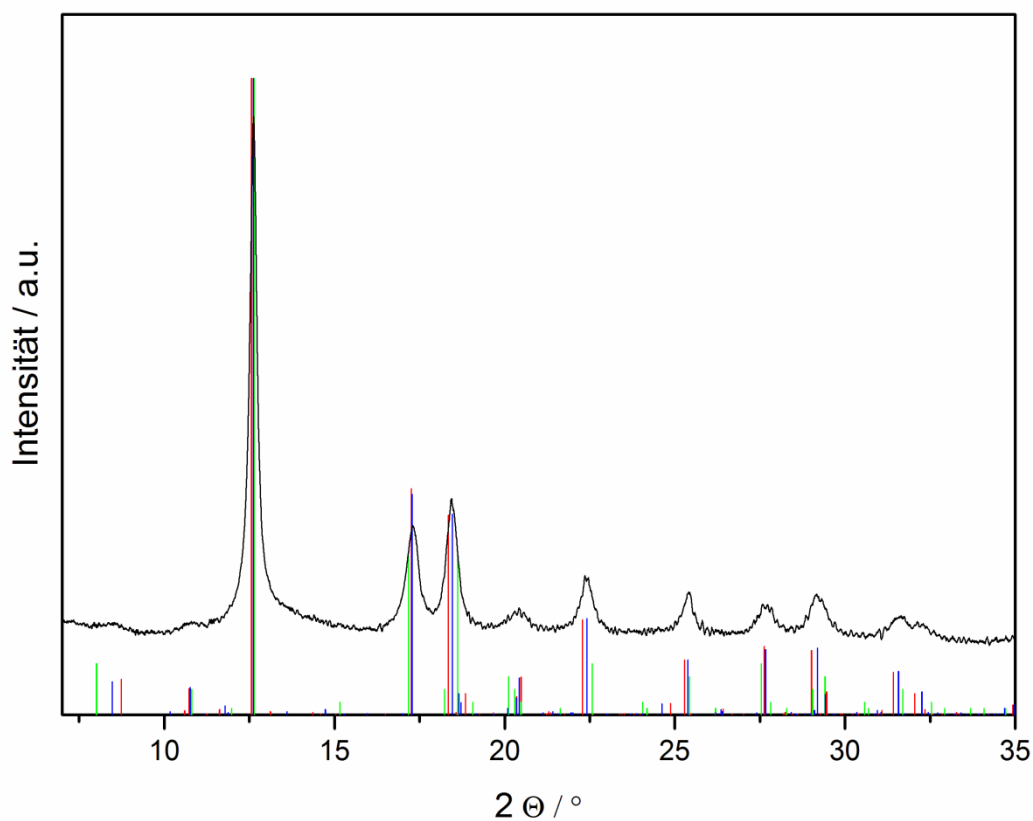
**Abb. 8.11:** EDX-Spektrum des Pulvers aus der Reaktion des SSP in  $C_4C_1pyrNTf_2$  mit den relevanten  $Sb_2Te_3$ -Signalen.

**Tabelle 8.1:** Kristallographische Daten und Korrekturparameter von  $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ .

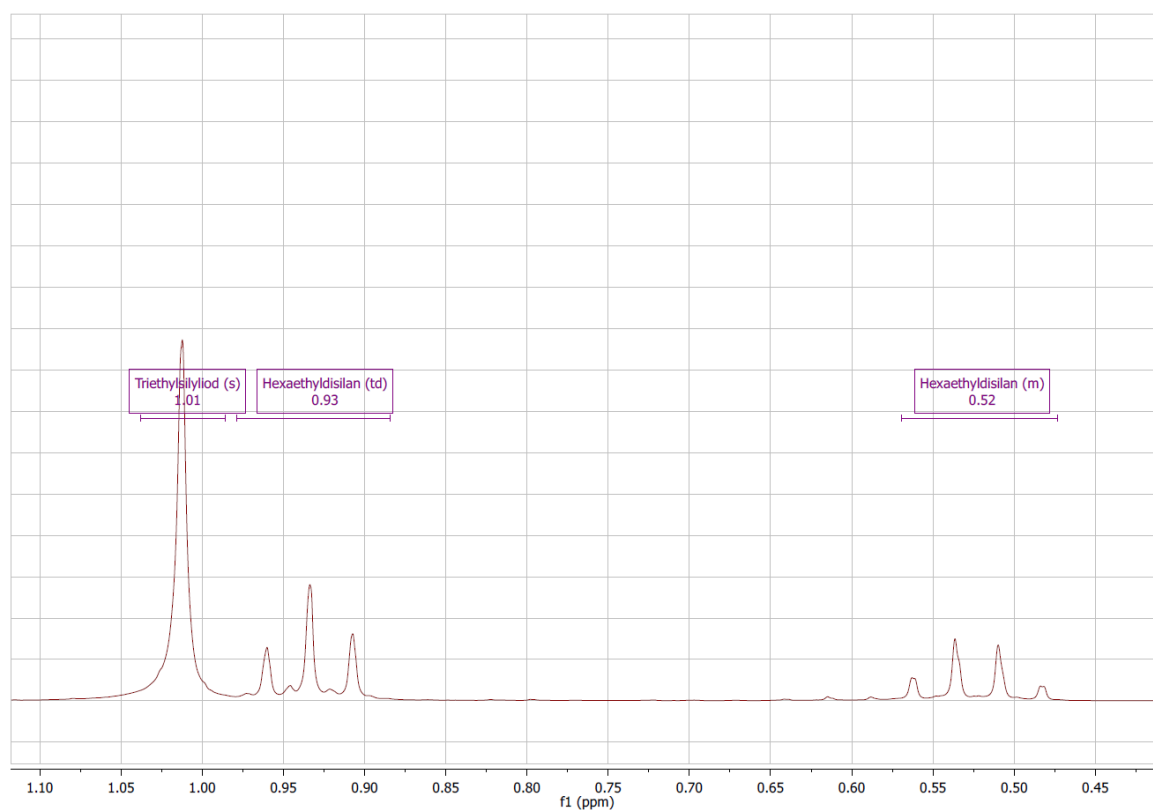
Verbindung	$[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{Bi}_3\text{I}_{12}\text{N}_6$
Molmasse [g/mol]	2567,17
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a [Å]
	b [Å]
	c [Å]
Winkel	$\alpha$
	$\beta$
	$\gamma$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3047.45(40)
Z	4
Temperatur [K]	100(1)
Wellenlänge Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71073
F(000)	4464
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	16,658
$\Theta$ Bereich für Datensammlung (°)	1,660 – 28,408
Index-Bereiche	$-23 \leq h \leq 23, -21 \leq k \leq 21, -25 \leq l \leq 25$
gesammelte Reflexe	87677
Einmalige Reflexe	13458
Data/ restraints/ parameters	13458/ 0/ 415
Absorptionskorrektur	Numerical
Goodness-of-fit von $F^2$ (GooF)	1.020
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0423$ $wR_2 = 0.0687$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1103$ $wR_2 = 0.0864$
Max. und Min. Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	2,683 und -2,694



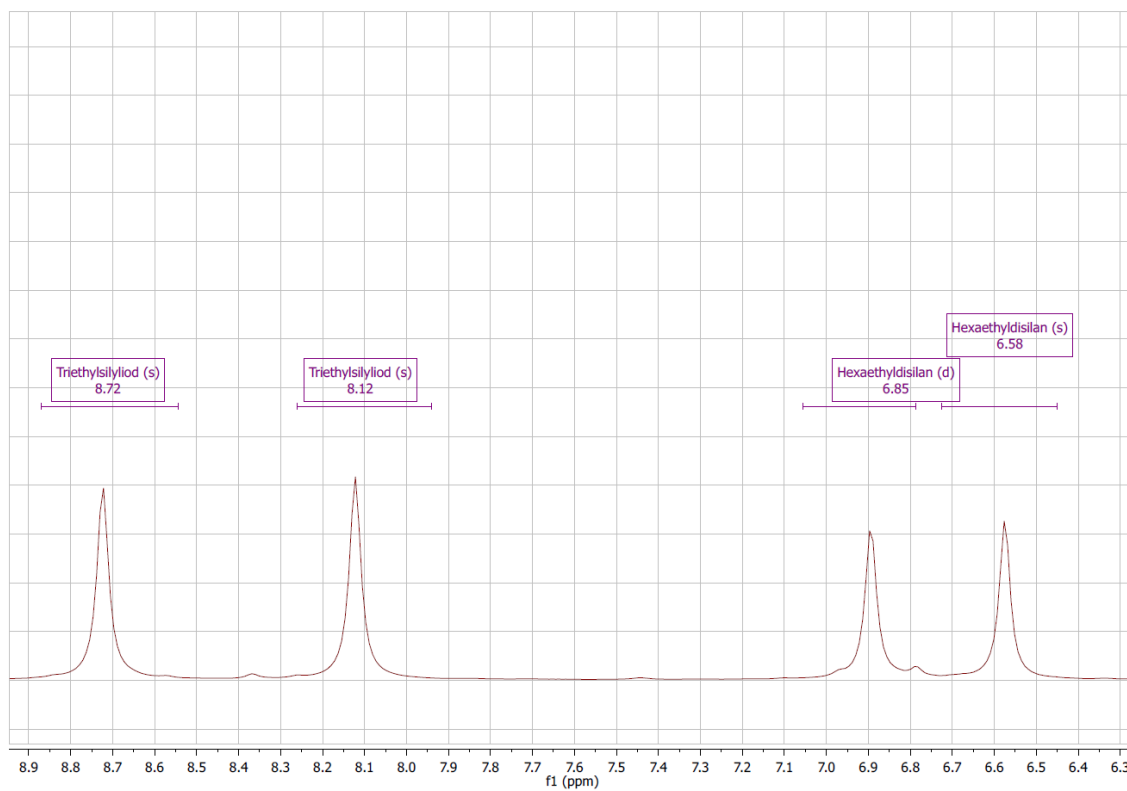
**Abb. 8.12:** Molekülstruktur von  $[\text{C}_4\text{mim}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ , (I: violett, Bi: grün, C: grau, N: blau). (thermische Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).



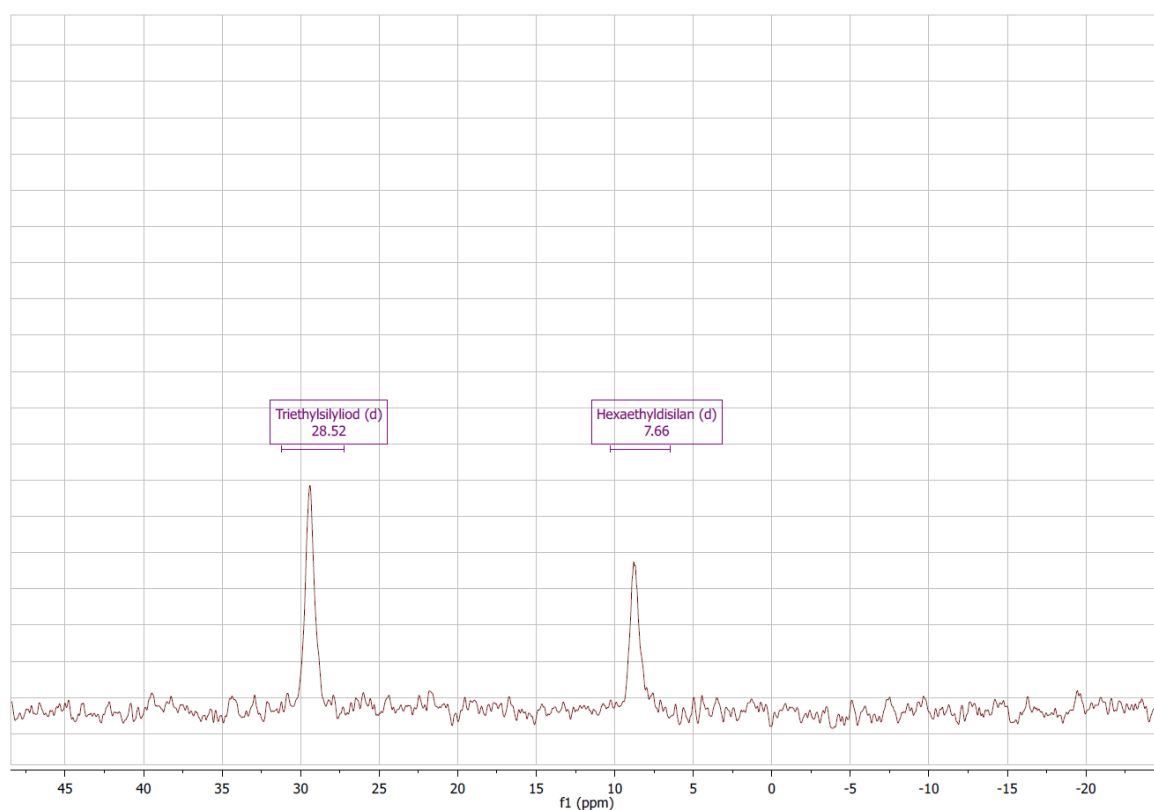
**Abb. 8.13:** Exemplarische PXRD-Aufnahmen aus den Reaktionen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in der IL  $\text{C}_4\text{mimI}$ . Ref.  $\text{BiTe}$  (blau): PDF [075-1095],  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (grün): PDF [015-863],  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (rot): PDF [015-1096].



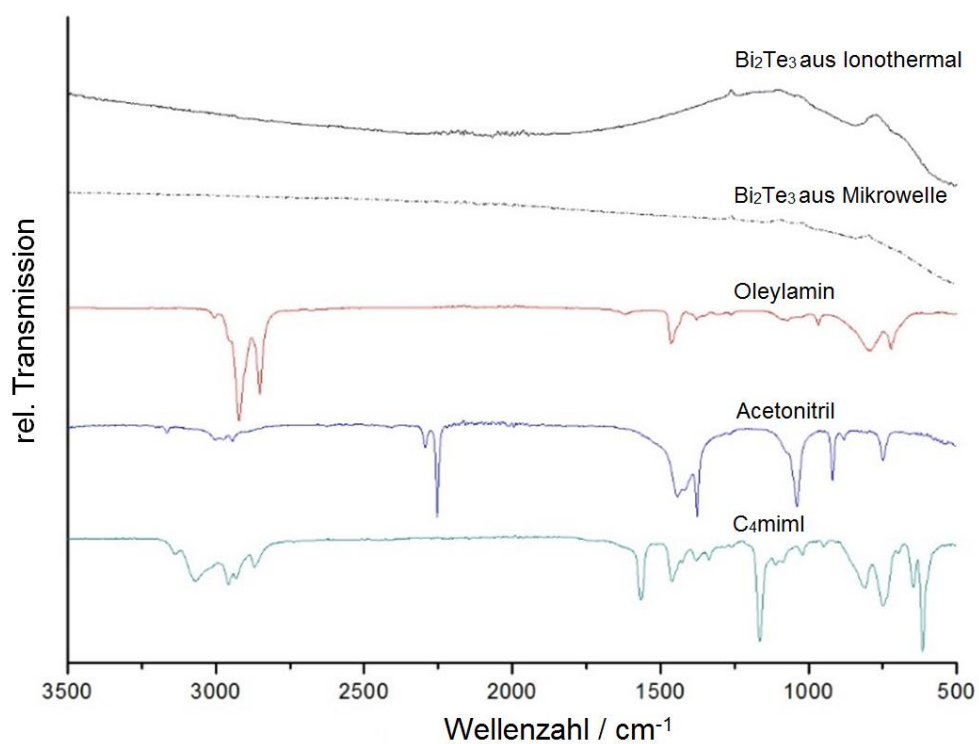
**Abb. 8.14:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum aus der Thermolyse von **1** mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$ . Mit den Proton-Signalen von Triethylsilyliod und dem Hexaethyldisilan.



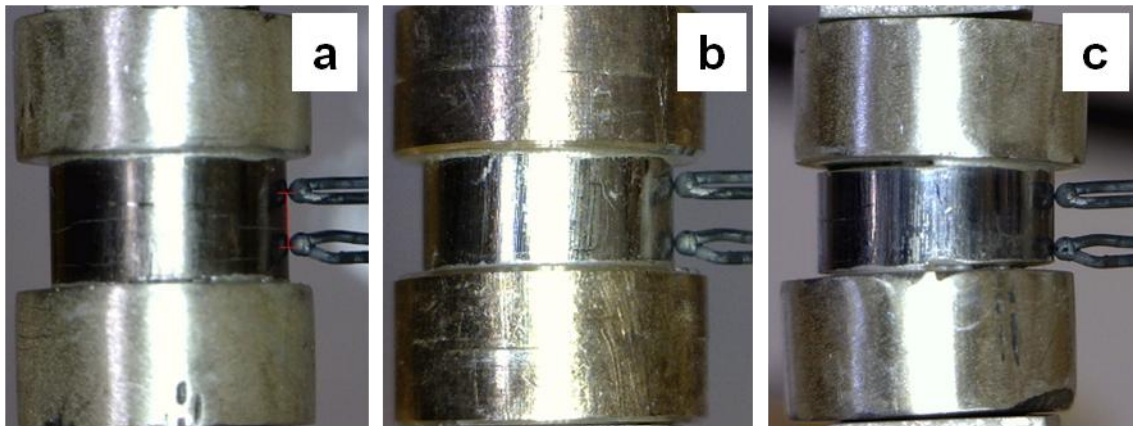
**Abb. 8.15:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum aus der Thermolyse von **1** mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$ . Mit den Kohlenstoff-Signalen von Triethylsilyliod und dem Hexaethyldisilan.



**Abb. 8.16:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum aus der Thermolyse von **1** mit  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$ . Mit den Silizium-Signal von Triethylsilyliod und dem Hexaethyldisilan.



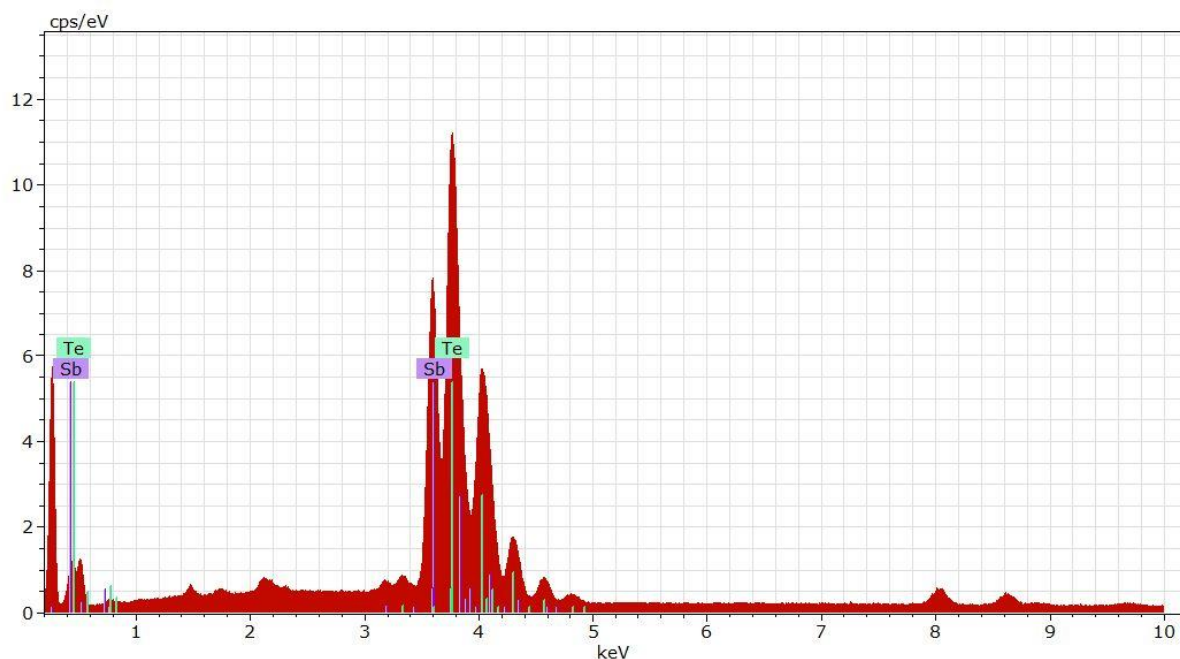
**Abb. 8.17:** IR-Spektren der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus der Ionothermal Synthese und aus der Mikrowellenreaktion. Mit den zusätzlichen Vergleichsspektren von Oleylamin, Acetonitril und  $\text{C}_4\text{miml}$ .



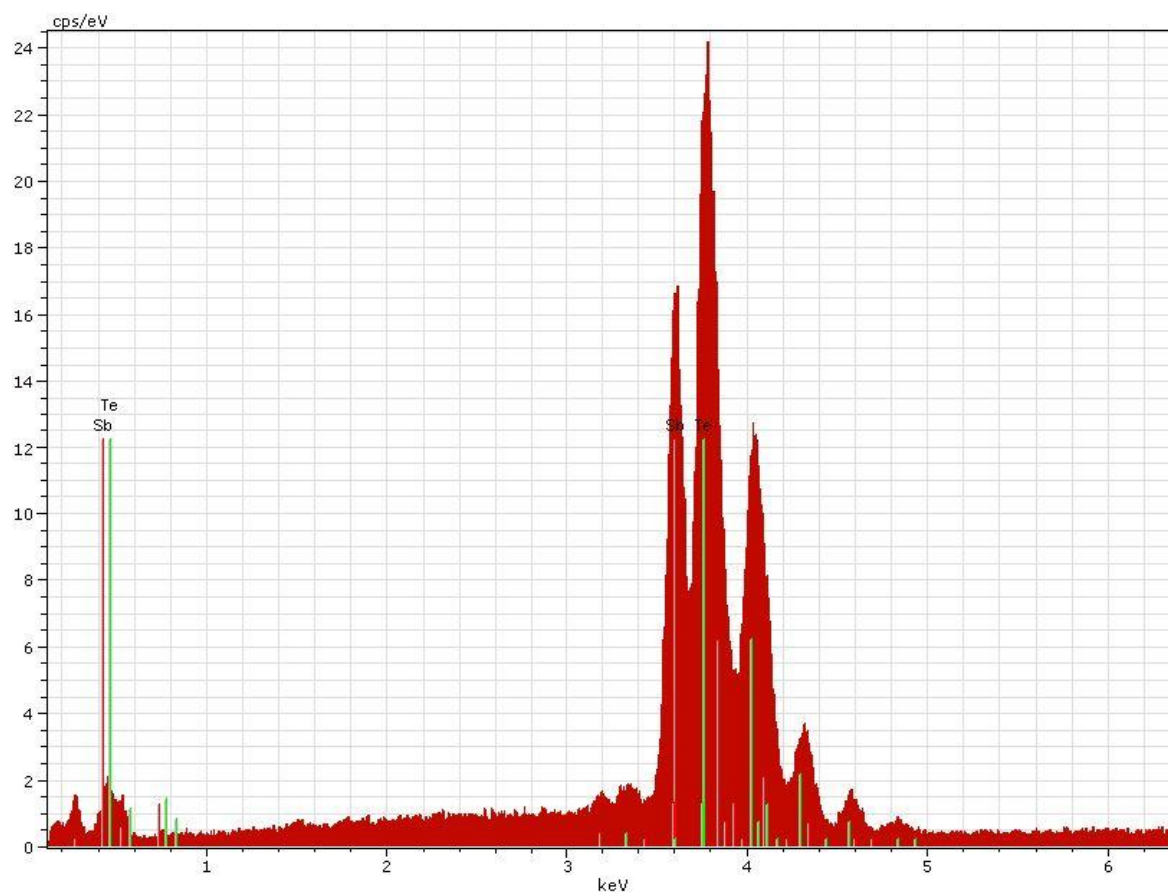
**Abb. 8.18:** Beispiele zum Messaufbau zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten  $\alpha$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  an drei Presslingen aus Kap.3.4.1, S.59; **a:** Pressling aus Reaktion in  $C_4C_4imBr$ , **b:** Pressling aus Reaktion in  $C_6C_6imBr$ , **c:** Pressling aus Reaktion in  $C_8C_8imBr$ .

#### Exemplarische gemessene EDX-Spektren der $Sb_2Te_3$ -Pulver:

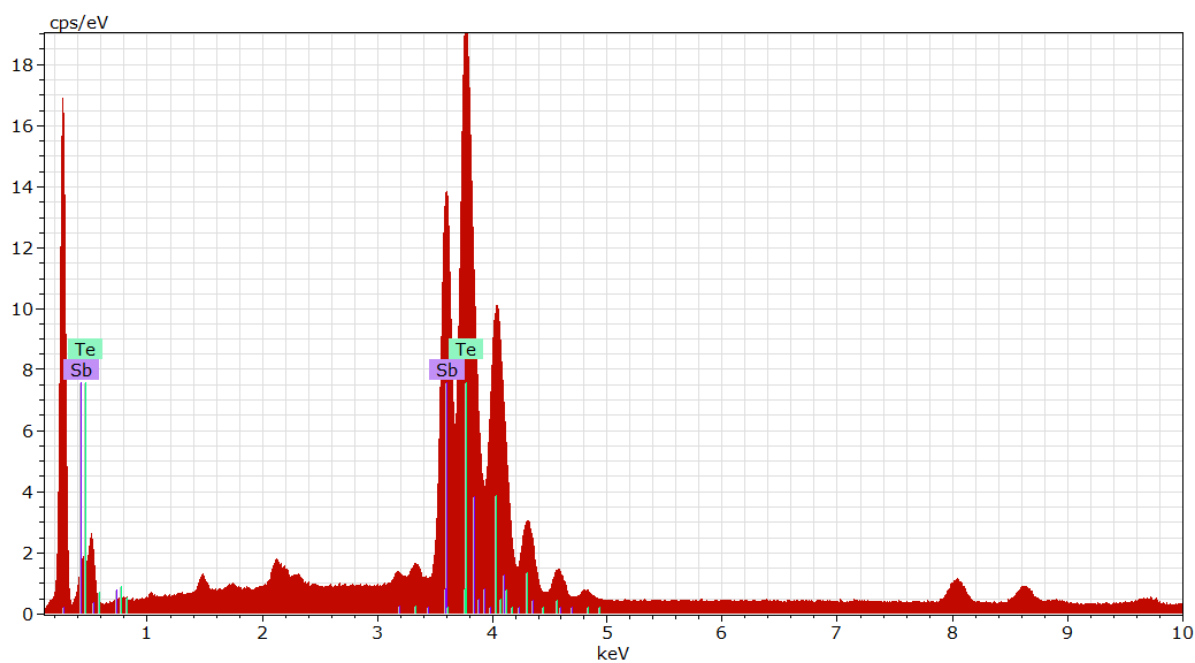
Hier werden anhand von ausgewählten  $Sb_2Te_3$ -Pulvern exemplarisch die jeweiligen EDX-Spektren abgebildet. Die EDX-Spektren wurden auf einem Kohlenstoff-Klebebad präpariert und mit Gold besputtert. Die verwendeten Probenträger bestehen aus einer Messinglegierung.



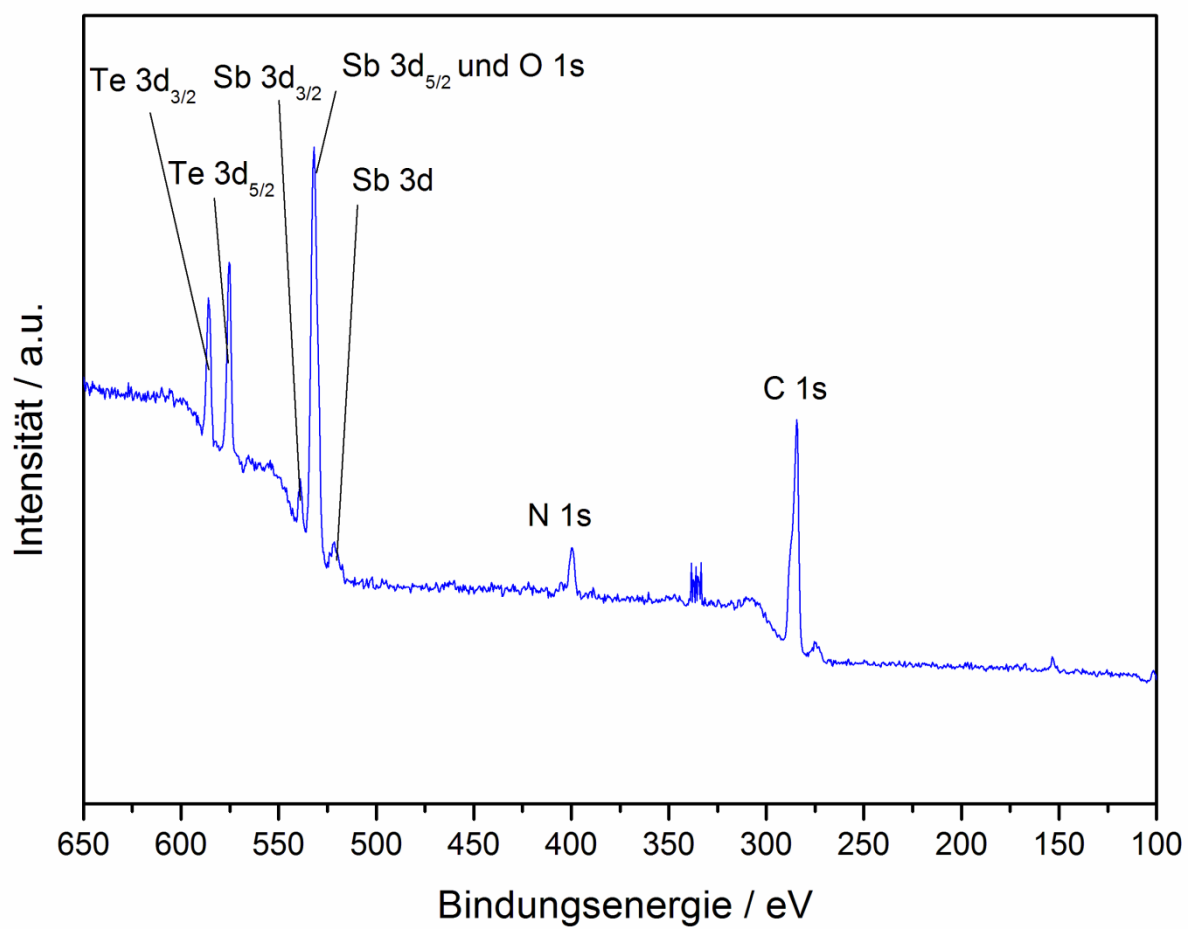
**Abb. 8.19:** EDX-Spektrum von dem  $Sb_2Te_3$ -Pulver aus der Reaktion in der IL  $C_4C_4imBr$  (Kap. 3.4.1, S. 59).



**Abb. 8.20:** EDX-Spektrum von dem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus der Reaktion in der IL  $\text{C}_6\text{C}_6\text{imBr}$  (Kap. 3.4.1, S. 59).



**Abb. 8.21:** EDX-Spektrum von dem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Pulver aus der Reaktion in der IL  $\text{C}_8\text{C}_8\text{imBr}$  (Kap. 3.4.1, S. 59).



**Abb. 8.22:** XPS-Übersichtspektrum der Bindungsenergie von 650 – 100 eV des Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Pressling aus C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>mimBr.



## 8.2 Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Julian Schaumann  
 Geburtsdatum: 26.06.1986  
 Geburtsort: Hagen  
 Familienstand: ledig

### Akademische Ausbildung

- 2014–2015 (1.08-31.12) **Promotionsstudium zum Dr. rer. nat. in Chemie**  
 Institut für Anorganische Chemie, Prof. Dr. St. Schulz, DUE
- Thema: „Ionische Flüssigkeiten zur Synthese von Funktions-Nanomaterialien“
  - Projektarbeit innerhalb des DFG, SPP 1708
- 2012–2014 (1.07-31.07) **Promotionsstudium zum Dr. rer. nat. in Chemie**  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie III – Materialsynthese und Charakterisierung, Frau Prof. Dr. A.-V. Mudring, RUB
- Thema: „Ionische Flüssigkeiten zur Synthese von Funktions-Nanomaterialien“
  - Projektarbeit innerhalb des Mercator Projekt: SMILE
- 2010–2012 (1.02-1.05) **Master of Science in Chemie (2,0)**  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials Chemistry, Herr Prof. Dr. R. A. Fischer, RUB
- Thema: „Beiträge zum Synthesepotenzial mehrkerniger  $(\text{TM}_n(\text{GaCp}^*)_m(\text{L})_o)$  Komplexe für die Darstellung metallreicher Moleküle“
- 2006–2010 (1.10-1.02) **Bachelor of Science in Chemie (3,0)**  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I – Bioanorganische Chemie, Herr Prof. Dr. N. Metzler-Nolte, RUB
- Thema: „Versuche zur Darstellung von Perfluoroalkyl-Ferrocen-Carbonsäuren“

### Schulische Daten

1997–2006 Gesamtschule Hagen Eilpe: Abschluss: Abitur (3,1)

### Studium begleitende Tätigkeiten

- 2011/12 (1.3-30.6) HIWI: LS Prof. Dr. Roland A. Fischer (Organometallics & Materials Chemistry) als:
- Hardware Administrator: Wartung und Reparatur der Computer
  - Pflege und Archivierung der Hochschule-Publikationen-Liste
- 2010/11 (1.9-30.5) HIWI: AG Prof. Dr. Gerald Dyker (Organische/Metallorganische Chemie) als:
- Übungsgruppenleiter zur Vorlesung: Organische Chemie I
- 2000/10 (1.4-30.6) HIWI: AG Prof. Dr. Martin Feigel (Naturstoffchemie) als:
- Praktikumsbetreuer für das Chemische Praktikum für Biologen und Mediziner
- 2008/09 (1.9-30.5) HIWI im LS Prof. Dr. Dominik Marx (Ab initio Simulationen) als:
- Hardware Administrator Assistent: Wartung und Reparatur der Computer

### Weiterbildungen

- 08/2007 Prüfung: Toxikologie und Rechtskunde für Chemiker
- 09/2013 Prüfung : Gewerblicher Rechtsschutz: Patentwesen in den Ingenieurwissenschaften I und II

### Kenntnisse

- Sprachen                      Englisch: fließend in Wort und Schrift  
                                    Französisch: Grundkenntnisse
- EDV                              MS Office, Photoshop CS4, LaTeX POV Ray, SciFinder, MestReNova, WinGX, Shelxtl 612, ortep3v2, OPUS, Mercury, Synergy, NETSCH Proteus, Diamond3, ChemDraw, OriginPro7.0, Win XPow
- Methodenkenntnisse        Synthese: Schlenk-Technik, Glovebox, CEM Synthese  
                                    Mikrowellen-Technik, Säulenchromatographie, Autoklaven-Technik, Kristallisationsmethoden, nasschemische Synthese
- Analytische Kenntnisse    X-Ray, NMR, IR, PXRD, SEM/EDS, DSC, TGA, GC/MS

### 8.3 Konferenz- und Tagungsbeiträge

- 10/2013      Poster: Workshop im Rahmen des RESOLV-Clusters (EXE 1069) im „Bergmannshof“ Bochum, Deutschland.
- 02/2014      Poster: Klausur im Rahmen des RESOLV-Clusters (EXE 1069) im „Kloster Seeon“, Deutschland
- 02/2015      Poster: Workshop „Synthetische Methoden“ in Rostock im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1708 „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“.
- 02/2015      Poster: Gordon Research Conference Nanomaterials for Application in Energy Technology in Ventura Beach, CA, USA.

### 8.4 Publikationen

S. Heimann, S. Schulz, J. Schaumann, A. Mudring, J. Stotzel, F. Maculewicz, G. Schierning, *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3, 10375-10380.

M. Molon, K. Dilchert, C. Gemel, R. W. Seidel, J. Schaumann, R. A. Fischer, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 14275-14283.

M. Molon, T. Bollermann, C. Gemel, J. Schaumann, R. A. Fischer, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 10769-10774.



Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

**Ionische Flüssigkeiten zur Synthese von  
Funktions-Nanomaterialien**

selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir mit ausdrücklich angegebenen Quellen und Hilfe bedient habe. Ich erkläre hiermit weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt, bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, 17.11.2015